

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204328

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C09D 7/12
C09D133/14
C09D201/02
G02B 1/11
G03F 7/11
H01L 21/027

(21)Application number : 09-188850

(71)Applicant : SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing : 11.06.1997

(72)Inventor : SINTA ROGER F
ADAMS TIMOTHY G
MORI JAMES MICHAEL

(30)Priority

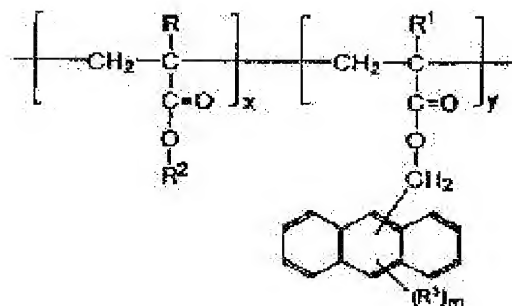
Priority number : 96 665019 Priority date : 11.06.1996 Priority country : US

(54) ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antireflective used together with photoresist for a submicron pattern by making the composition contain a resin binder prepared by using a copolymer containing a monomer containing a chromophore of a ring-substituted quinolinyl derivative such as anthracenyl, quinolinyl or phenanthrenyl group and a crosslinking agent.

SOLUTION: The resin binder component is desirably used together with a far-ultraviolet image formation system and absorbs effectively reflection in the far-ultraviolet region (about 100 to 300nm). The chromophore which absorbs a far-ultraviolet radiation is desirably a highly conjugated component. The desirable chromophore is exemplified by a bi- to tetra-cyclic hydrocarbon or heterocyclic unit each of the rings of which has 3-8 members and contains N, O or S. The desirable resin binder is exemplified by an acrylic resin having a pendant anthracyl group and represented by especially the formula (wherein R¹ and R are each H or an alkyl; R³ is a halogen or the like; m is 0-2; and x and y are molar fractions).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204328

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I		
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00	M
	7/12		7/12	Z
	133/14		133/14	
	201/02		201/02	
G 0 2 B	1/11	G 0 3 F	7/11	5 0 3
審査請求 未請求 請求項の数18 書面 外国語出願 (全 48 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平9-188850	(71)出願人	596156668 シップレーカンパニー エル エル シー Sh i p l e y C o m p a n y, L. L. C. アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州 マルボロ フォレスト・ストリート455
(22)出願日	平成9年(1997)6月11日	(72)発明者	ロジャー エフ シンタ アメリカ合衆国01801マサチューセッツ州 ウォーバーン アンナ・ロード9
(31)優先権主張番号	6 6 5 0 1 9	(72)発明者	ティモシー ジー アダムス アメリカ合衆国01776マサチューセッツ州 サドバリー ダットン・ロード137
(32)優先日	1996年6月11日	(74)代理人	弁理士 佐伯 憲生
(33)優先権主張国	米国 (U S)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止コーティング組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、特に遠紫外用に反射防止組成物 (A R C) として使用するのに適する新規の光吸収性架橋型組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の反射防止組成物は、概ね、架橋剤、及び反射された遠紫外露光照射光を効果的に吸収する新規のA R C樹脂バインダーからなる組成物である。

【特許請求の範囲】

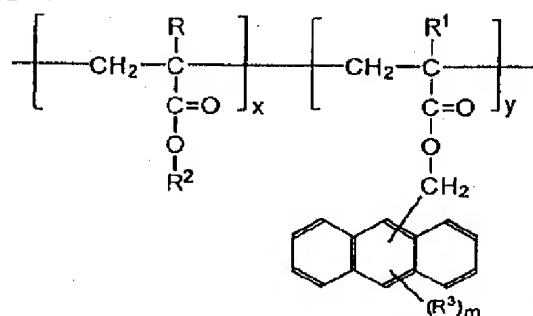
【請求項1】 架橋剤、及び、キノリニル基、N、O若しくはSの環置換基を持つキノリニル誘導体、フェナントレニル基、アクリジン基、又は、アルキレンアントラセン基を含有してなる樹脂バインダーからなる、上塗りされたフォトレジスト組成物（overcoated photoresist composition）と共に使用するための反射防止組成物。

【請求項2】 樹脂バインダーが248nmにおいて少なくとも約4ユニット/ μ の光学濃度を持つことを特徴とする請求項1に記載の反射防止組成物。

【請求項3】 樹脂バインダーが、キノリニル基、N、OもしくはSの環置換基を持つキノリニル誘導体、フェナントレニル基、アクリジン基又はアルキレンアントラセン基を含有する少なくとも1種のモノマーの重合によって形成されることを特徴とする請求項1に記載の反射防止組成物。

【請求項4】 前記樹脂バインダーが次式で示されるポリマーから成ることを特徴とする請求項1に記載の反射防止組成物。

【化1】



（式中、各R及びR¹は、各々独立して、水素、又は、置換又は非置換の1個から約8個の炭素原子のアルキル基であり、
各R²は、独立して、置換又は非置換の1個ないし約10個の炭素原子のアルキル基であり、
各R³は、独立して、ハロゲン、1個ないし約8個の炭素原子のアルキル、1個ないし約8個の炭素原子のアルコキシ、2個ないし約8個の炭素原子のアルケニル、2個ないし約8個の炭素原子のアルキニル、シアノ、又はニトロであり、
mは0から9までの整数であり、及び、
xは約10から約80パーセント、そして、yは約5から90パーセントである。）

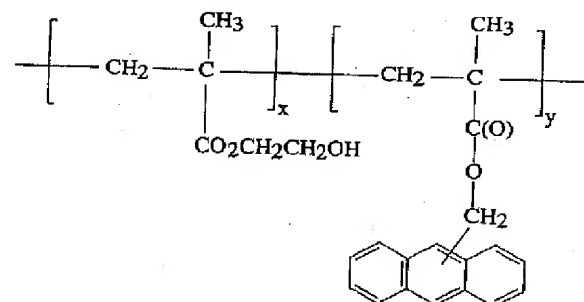
【請求項5】 R²がヒドロキシアリルである請求項4に記載の反射防止組成物。

【請求項6】 xとyの和が約100パーセントである請求項4に記載の反射防止組成物。

【請求項7】 樹脂バインダーが次式で示されるポリマーから成ることを特徴とする請求項1に記載の反射防止

組成物。

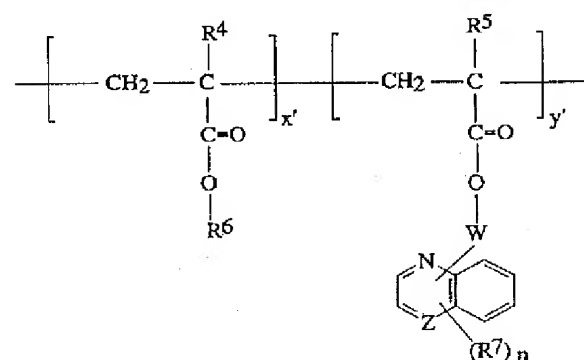
【化2】



（式中、x及びyは各単位のリモ分率である。）

【請求項8】 樹脂バインダーが次式で示されるポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止組成物。

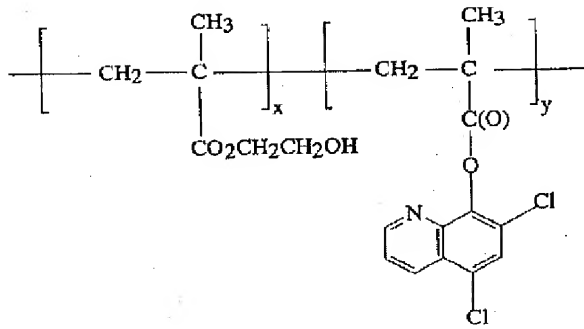
【化3】



（式中、各R⁴及びR⁵は、各々独立して、水素、又は、置換又は非置換の1個から約8個の炭素原子のアルキル基であり、
各R⁶は、独立して、1個ないし約10個の炭素原子のアルキルであり、
Wは、結合手、又は、置換又は非置換の1個ないし約4個の炭素原子のアルキレン基であり、
Zは、炭素、窒素、酸素又は硫黄原子であり、
各R⁷は、独立して、ハロゲン、1個ないし約8個の炭素原子のアルキル基、1個ないし約8個の炭素原子のアルコキシ基、2個ないし約8個の炭素原子のアルケニル基、2個ないし約8個の炭素原子のアルキニル基、シアノ又はニトロであり、
nは、0から7までの整数であり、及び、
x'は、約10から約80パーセント、そして、y'は、約5から90パーセントである。）

【請求項9】 樹脂バインダーが次式で示されるポリマーから成ることを特徴とする請求項1に記載の反射防止組成物。

【化4】

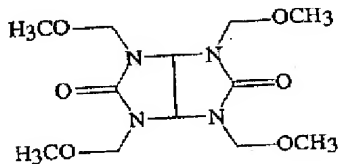


(式中、 x 及び y は各单位のモル分率である。)

【請求項10】 架橋剤がメトキシメチル化グリコウリルである請求項1に記載の反射防止組成物。

【請求項11】 架橋剤化合物が次式で示される化合物である請求項1に記載の反射防止組成物。

【化5】



【請求項12】 架橋剤がポリヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止組成物。

【請求項13】 架橋剤が、少なくとも1個のヒドロキシと少なくとも1個のヒドロキシアシル置換基を含む芳香族化合物である請求項12に記載の反射防止組成物。

【請求項14】 さらに酸又は酸発生化合物を含有してなる請求項1に記載の反射防止組成物。

【請求項15】 基板がその上に請求項1の反射防止組成物の被覆層、及び該反射防止層の上にフォトレジストの被覆層からなることを特徴とする被覆された基板。

【請求項16】 (a) 請求項1の反射防止組成物の層を基板の上に塗布すること、

(b) 該ハレーション防止用組成物層を熱硬化させること、

(c) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物層を塗布すること、

(d) 該フォトレジスト層を活性化照射で露光した後、該露光フォトレジスト層を現像すること、から成ることを特徴とするフォトレジストレーフ画像の形成方法。

【請求項17】 前記活性化照射が遠紫外範囲内であり、かつ前記フォトレジストが露光時にスルホン酸を発生することを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】 前記反射防止組成物が酸又は熱による酸発生剤も有し、かつ、光による酸発生化合物を本質的に含まないことを特徴とする請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板から上塗りされたフォトレジスト層(overcoated photoresist layer)への露光照射光の後戻りによる反射を減少させる組成物に関する。より詳細には、本発明は、遠紫外の露光照射光を効果的に吸収する樹脂バインダー組成物を含む反射防止被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトレジストは、基板に画像を転写するために使用する感光膜である。フォトレジストの被覆層は基板の上に形成され、次いで、フォトレジスト層はフォトマスクを通して活性化された照射源に露光される。フォトマスクは、活性化された照射に対して不透明な領域と活性化された照射に対して透明な別の領域とを有する。活性化された照射に露光されると、フォトレジスト被膜が光に誘起された化学的変性(photoinduced chemical transformation)を生じ、それによってフォトマスクのパターンがフォトレジストにコーティングされた基板に転写される。露光の後、フォトレジストを現像すると、基板の選択的加工が可能なレリーフ画像が得られる。

【0003】フォトレジストはポジ型でもネガ型でも可能である。大抵のネガ型フォトレジストの場合、活性化された照射に露光されるフォトレジスト被覆層の部分は、フォトレジスト組成物の感光性化合物と、フォトレジスト組成物の重合可能な試薬との間の反応において重合又は架橋を行う。従って、露光された被覆部分は露光されない部分よりも現像溶液に溶解しにくくなる。ポジ型の場合は、露光された部分は現像溶液に、より溶解しやすくなり、一方、対照的に露光されない領域は、現像ではより溶解しにくくなる。フォトレジスト組成物は当業者には公知であり、デフォレスト(Deforest)による「フォトレジスト材料及び方法(Photoresist Materials and Processes)」(McGraw Hill Book Company, New York, 1975)の第2章、及び、モーリー(Moreay)の「半導体リソグラフィ、原理、及び、材料(Semiconductor Lithography, Principles Practices and Materials, Plenum Press, New York)の第2章及び第4章に記載されていて、この両文献については、フォトレジスト組成物及びその製法及び使用法に関し、本発明においても参照している。

【0004】フォトレジストの主な用途は半導体製造においてであり、1つの目的は、シリコン又はヒ化ガリウムなどのような高度に研磨された半導体の薄片を、回路としての機能を発現させるために、好ましくはミクロン又はサブミクロンの幾何学的な模様の、電子の伝導通路の複雑なマトリックスに変換することである。適切にフ

フォトレジストを加工することがこの目的を達成するための鍵である。種々のフォトレジスト加工工程の間には強い相互依存性があるが、高解像度のフォトレジスト画像を得るにあたっては露光がより重要な工程の1つであると考えられている。しばしば、フォトレジストを露光するために使用する活性化された照射光の反射が、フォトレジスト層においてパターン化された画像の解像度の限度を呈することがある。照射光が基板／フォトレジスト界面から反射すると、露光の間フォトレジストの中の照射強度が変化することがあり、それによって現像時にフォトレジストの線幅が不均一になる。照射光が基板／フォトレジスト界面から露光の目的としないフォトレジスト領域へ散乱することもあり、この場合も線幅がばらつくことになる。一般的に散乱や反射の程度は領域によってまちまちであり、これによっても線幅が不均一になる。

【0005】また、活性化された照射（光）の反射は当業者には“定常波効果”（standing wave effect）として知られている。露光装置のレンズの色収差の影響をなくすために、フォトレジスト投影技術（photoresist projection techniques）では単色光又は準単色光が通常使用される。しかしながら、単色光又は準単色光がフォトレジスト露光に使用されると、フォトレジスト／基板界面における照射光反射によって、有益な干渉と有害な干渉とが特に顕著になる。そのような場合、反射光は入射光と干渉してフォトレジストの内部に定常波を形成する。大きい振幅の定常波が最小波において露光不足のフォトレジストの薄い層を作るので、反射性の大きい基板領域の場合には問題は更に深刻になる。露光不足の層は、フォトレジスト画像に縁部尖鋭化の問題（edge acuity problems）を起し、フォトレジストの完全な現像を阻害する。フォトレジストを露光するのに要する時間は、フォトレジストの量が増加すると露光するのに要する全照射量が増加するので、通常フォトレジストの厚さに対し増加する関数となる。しかしながら、定常波効果のために、露光時間はフォトレジストの厚さにより最大値と最小値の間を変化する調和的な要素をさらに含んでいる。もしフォトレジストの厚さが不均一な場合は、線幅が変動することになるので問題は更に深刻となる。

【0006】さらに、基板の微細構造（substrate topography）の変化は、解像度を低下させる反射の問題（resolution-limiting reflection problems）をも発生させる。基板上のどの画像も、種々の制御されない方向への散乱又は反射による照射光の侵入が生じ、フォトレジストの現像の不均一性が引き起こされることになる。より複雑な回路を設計しようとするために基板の微細構造が更に複雑になるにつれて、反射光の影響は更

に重要になる。例えば、多くのマイクロエレクトロニクス基板で使用される金属接続部は、その微細構造及び高反射性の領域であるために特に問題となる。

【0007】半導体デバイスが高密度となっている最近の傾向から、産業界では露光源の波長を、遠紫外（DUV）光（300nm以下の波長）、KrFエキシマレーザー光（248.4nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、電子ビーム及び軟X線へと短くする動きがある。フォトレジスト被膜をイメージングするために短くした波長を使用することから、結果として基底となる基板の表面と同様にレジスト表面上からも反射が一般的に増加した。従って、より短い波長を使用することが基板表面からの反射の問題を大きくしてきた。反射光の問題を少なくするため使用される別の手法では、基板表面とフォトレジスト被覆層との間に挿入する照射光吸収層を使用してきた。例えば、PCT出願公開公報第90/03598号（WO90/03598）、EP O出願公開公報第0639941号（EP, A1, 0639, 941）及び米国特許第4,910,122号、同第4,370,405号及び同第4,362,809号には、反射防止（ハレーション防止）組成物及びその使用法が開示されている。このような層は、前記文献中では反射防止層又はARC（反射防止組成物）とも表現されている。

【0008】前記のヨーロッパ特許出願公開公報第639941号（A1）のARCは、分子中に少なくとも1個のグリシジル基を持つ化合物、少なくとも1個のグリシジル基を持つ化合物と架橋するように誘導された少なくとも1個のアントラセン誘導体、及び溶媒を含有する。使用にあたっては、反射防止被膜を基板上に塗布した後に硬化させ、それによってアントラセン誘導体はグリシジル置換基を持つ化合物と架橋剤として作用する。この開示されたARCは、特に安定性又はコンシステンシー（consistency）に関して、幾つかの欠点を示すことがある。特に、グリシジル置換基を持つ化合物は比較的反応しやすく、例えば、グリシジル基は互いに、又はアントラセン誘導体と反応する場合がある。このことは、貯蔵期間中に被膜特性を変えるARC塗料溶液の粘度が変化することである。使用にあたっては、記載されているARC類は基板上で塗布された後、アントラセン誘導体とグリシジルを含む化合物のグリシジル基との間で架橋が起こり、硬化される。硬化条件には、150～230℃の温度、最高30分間加熱することが含まれる。これらの温度において、アントラセン誘導体は塗布組成物の溶媒と共にこの被覆層から蒸発又は昇華することができる。アントラセン誘導体は発色団でもあり架橋剤でもあるから、ARCの中でこの誘導体の濃度が下がると、予測不能な吸収特性や予測不能な溶解性を示すことがある。シップレー社（Shipley Co.）のヨーロッパ特許出願公開公報第542008号

(EP, A1, 542, 008)には樹脂バインダーと架橋剤化合物とから成る極めて有用なハレーション防止(反射防止)組成物が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】先行技術におけるARC組成物が多くの反射防止用途に有効であることが見出されている一方で、該組成物は、例えば反射防止組成物をレジスト組成物と共に使用してサブミクロン又はサブハーフミクロンスケールの図形をパターン化する等の際に、幾つかの性能上の制約があるという問題がある。特に、先行技術における幾つかの反射防止組成物の使用により、当業者には“ノッチング(notching)”として公知の、現像されたレジストレリーフ画像のアンダーカットが起こることがあった。別の問題には“フーチング(footing)”，即ち現像中の不十分な洗浄によりレリーフ画像側壁が上方に行くにつれ細くなってしまう現象を生じる。ノッチングもフーチングも、生地基板上にパターン化された画像の解像度を低下させることがある。従って、新規の反射防止コーティング組成物を得ることが望まれていた。

【0010】

【課題を解決しようとする手段】本発明は、ARCとして使用するために、特に遠紫外用に使用するために、好適な新規の光吸収性架橋組成物を提供する。本発明のARC類は、通常、架橋剤及び遠紫外露光照射光を効果的に吸収してこの照射光の反射を減少させる樹脂バインダーを有する。本発明のARC類の樹脂バインダーは、上塗りされたレジスト組成物の露光照射光のための発色団である少なくとも1種の成分、即ち露光照射光を吸収することができ、それによって反射を減少させることができる成分を含む。例えば、遠紫外(DUV)フォトレジストと共に使用する好ましい反射防止組成物の場合、好ましい発色団としては、アントラセニル、特に、一般式 $-(C=O)O(CH_2)_n$ アントラセン(式中、 n は1から約6までの整数)で示される基のようなアルキレンアントラセンエステルが挙げられる。他の好ましい発色団としては、キノリニル、及び、ヒドロキシキノリニル、フェナントレニル及びアクリジン基のような環置換型キノリニル誘導体が挙げられる。好ましくは樹脂の単位の約5ないし90パーセント、より好ましくは約10ないし80パーセントがこのような発色団から成る。本発明の好ましい樹脂バインダーは、248nmにおいて少なくとも約4ユニット/ μ の光学密度を持つ。さらに、好ましい樹脂バインダーとしては、例えば、当該樹脂上のヒドロキシ又はカルボキシ成分、又は、酸の存在下などの条件下でそのような反応性の基を生成し得る例えばエステルのような“マスクされた(masked)”成分によって、架橋剤成分と反応することもできるものである。

【0011】発色団成分を含む反射防止組成物樹脂バイ

ンダーとしては、好ましくはコポリマーであり、そして、少なくとも1種が発色団基を含む少なくとも2種の異なるモノマーを重合することによって調製される。この調製方法は、予め調製されたポリマーに発色団を付加して機能化するよりも明らかに優れている方法であることが見出された。例えば、本発明のこの調製方法では、少なくとも1つの精製工程を省略し得るだけでなく、予め調製されたポリマーに発色団をグラフト化する追加の反応工程も省略することができる。さらに、この調製方法では生成された樹脂の組成物の正確な調整も可能である。

【0012】また、本発明のこの調製方法では、ポリマー上の発色団の量の良好な制御も可能である。対照的に、予め調製された樹脂上に発色団をグラフト化する場合には、発色団の含有率が異なるポリマーからなる樹脂混合物がしばしば得られる。発色団の差によって露光照射光が本質的に不規則な反射を引き起こす結果となるので、このような発色団の含有量の違いが上塗りされたフォトレジスト層にパターン化された画像の解像度を低下させることになる。本発明の調製方法によって、さらに、極めて種々のタイプのポリマーを調製できる。予め調製されたポリマーの少なくとも数種のタイプに発色団単位をグラフト化することは、特に大量生産においては、極めて困難か又は不可能に近い。例えば、反応を完結して所望の材料から望ましくない生成物を除去しなければならないような反応を取り扱うことは特に困難である。

【0013】さらに、本発明は、レリーフ画像を形成する方法、及び、本発明のARC組成物単独の、或いはフォトレジスト組成物と組み合わせた被覆基板を含有する新規製品を形成する方法も提供する。本発明の他の態様は以下に開示されている。

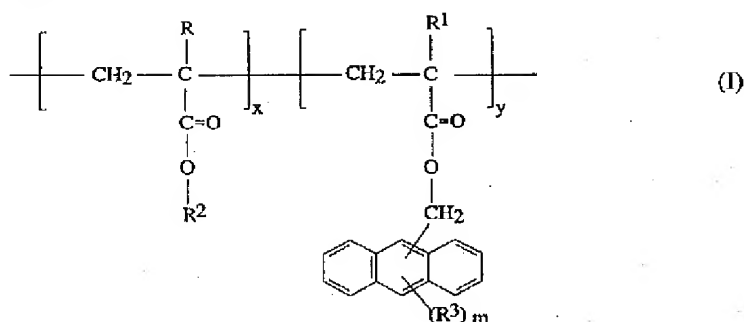
【0014】

【発明の態様】本発明の反射防止組成物の樹脂バインダー成分は、遠紫外画像作製システムと共に使用するのが好ましく、遠紫外領域(典型的には、約100から300nm)における反射を効果的に吸収する。従って、該樹脂バインダー成分は、遠紫外発色団である単位、即ち遠紫外照射光を吸収する単位を含むことが好ましい。高共役型成分が通常発色団として好適である。芳香族、特に多環式炭化水素又は複素環単位が一般的に好ましい遠紫外発色団であって、例えば、該芳香族は、各環の員数が3ないし8員環であり、各環当たり0ないし3個のN、O又はS原子の付いた2から3ないし4個の縮合型又は分離型環を有する。このような発色団には、置換又は非置換型フェナントリル、置換又は非置換型アントラル、置換又は非置換型アクリジン、置換又は非置換型ナフチル、置換又は非置換型キノリニル、及び、ヒドロキシキノリニルのような環置換型キノリニル類等が挙げられる。置換又は非置換型アントラシル基が特に好まし

い。例えば、好ましい樹脂バインダーとしては、ペンダントなアントラシル基を持ち、特に次式(I)で示されるアクリル系樹脂が挙げられる。

【0015】

【化6】

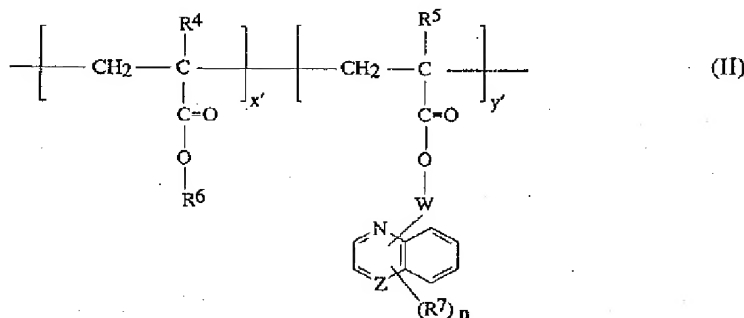


【0016】式中、各R及びR¹は、各々独立して、水素、又は置換又は非置換の1個から約8個の炭素原子のアルキル基で、好ましくは置換又は非置換のC₁-6アルキルであり、各R²は、独立して、置換又は非置換の1個ないし約10個の炭素原子、更に一般的には1個ないし約6個の炭素原子のアルキル基であり、各R³は、独立して、ハロゲン（特にF、Cl又はBr）、1個ないし約8個の炭素原子からなるアルキル基、1個ないし約8個の炭素原子からなるアルコキシ基、2個ないし約8個の炭素原子からなるアルケニル基、2個ないし約8個の炭素原子からなるアルキニル基、シアノ基、ニトロ基などの基であり、mは、0（アントラシル環が完全に水素置換されている場合）から9までの整数であって、mは0、1又は2が好ましく、xは、ポリマー中のアルキルアクリレート単位のマール分率又はパーセントであって約10から約80パーセントが好ましく、そして、yは、ポリマー中のアントラセン単位のマール分率又はパーセントであって、約5ないし10から約90パーセントが好ましい。）

【0017】このポリマーは、所望ならば、他のモノマー単位を含んでもよいが、少なくとも約10モルパーセントのアントラセン単位を含むのが好ましい。ヒドロキシアルキル基は特に好ましいR²基であり、R²は2-ヒドロキシエチレン（-CH₂CH₂OH）のような一級の水ドロキシ基を有するアルキル基であることがより好ましい。該樹脂バインダーは9-（メチレン）アントラセンエステル（アントラセン-9-イルメチルエステル）単位を含むのが好ましい。別の好ましい樹脂バインダーは、ヒドロキシキノリニルのような少なくとも1個のN、O又はS環原子を持つ、置換又は非置換のキノリニル又はキノリニル誘導体からなるものである。このポリマーは、ポリマー骨格から吊り下がる（ペンダントな）カルボキシおよび／またはアルキルエステル単位のような別の単位を含んでよい。特に好ましいARC樹脂バインダーとしては次式（II）で示されるアクリル系ポリマーが挙げられる。

【0018】

【化7】



【0019】式中、各R⁴及びR⁵は、各々独立して、水素、又は、置換又は非置換の1個から約8個の炭素原子のアルキル基で、好ましくは置換又は非置換のC₁-6アルキル基であり、各R⁶は、独立して、置換又は非置換の1個ないし約10個の炭素原子、更に一般的には1個ないし約6個の炭素原子のアルキル基であり、Wは、結合手、又は、置換又は非置換の1個ないし約4個の炭素原子のアルキレン基であって、好ましくは結合

手であり、Zは、炭素、窒素、酸素又は硫黄原子であり、各R⁷は、独立して、ハロゲン（特にF、Cl又はBr）、1個ないし約8個の炭素原子のアルキル基、1個ないし約8個の炭素原子のアルコキシ基、2個ないし約8個の炭素原子のアルケニル基、2個ないし約8個の炭素原子のアルキニル基、シアノ基、ニトロ基などの基で、nは、0（この環が完全に水素置換されている場合）から9までの整数であって、nは0、1又は2が好

ましい。x' は、ポリマー中のアルキルアクリレート単位のリニル単位又はパーセントであって、10〜約80パーセントが好ましく、そして、y' は、ポリマー中のキノリニル又はヒドロキシキノリニル単位のリニル単位又はパーセントであって、約5〜約90パーセントが好ましい。該ポリマーは、所望ならば、他のモノマー単位を含んでもよいが、少なくとも約10モルパーセントのキノリニルおよび／またはヒドロキシキノリニル単位を含むのが好ましい。ヒドロキシアルキルは特に好ましいR⁶基であり、特に、アルキルが、R⁶は2-ヒドロキシエチルであるような一級のリニル基を有するのが好ましい。

【0020】前述の置換基（即ち、置換基R¹からR⁷及びWまで）は、ハロゲン（特に、F、Cl又はBr）；シアノ；ヒドロキシ；ニトロ；アシル又はその類縁体のようなアルカノイル基、例えば、C₁〜C₆アルカノイル基；1個ないし約8個の炭素原子を持つアルキル基；少なくとも1個の不飽和結合を有する2個ないし約8個の炭素原子を持つアルケニル又はアルキニル基；1個ないし約6個の炭素を持つアルコキシ基等の少なくとも1個の好適な基により少なくとも1個の置換可能な位置で置換されてもよい。

【0021】前述のように、ARC樹脂バインダーは、異なる少なくとも2種のモノマーを重合することによって合成することが好ましく、その場合には少なくとも1種のモノマーが発色団基、例えばアントラセニル、キノリニル又はヒドロキシキノリニル基を含んでいることが好ましい。反応温度は、使用する特定の試薬の反応性、及び反応溶媒（溶媒を使用する場合）の沸点によって変動し得るが、例えば、ラジカル開始剤の存在下で、好ましくは不活性雰囲気（例えば、N₂又はアルゴン）下、約70℃以上のような加熱された温度で、種々の単位を提供する複数のモノマーを反応させることによるフリーラジカル重合が好適に行われる。反応条件は後述の実施例を参照されたい。本発明の開示に基づき、当業者は経験的にあらゆる特定の系に対しても好適な反応温度を決めることができる。望むならば、反応溶媒を使用してもよい。好適な溶媒としては、プロパノール及びブタノールのようなアルコール、並びにベンゼン、クロロベンゼン、トルエン及びキシレンのような芳香族溶媒等が挙げられる。ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド及びTHF等も好適である。また、重合反応は無溶媒で、好適に進めることができる。種々のフリーラジカル開始剤を使って本発明のコポリマーを調製してもよい。例えば、アゾビス-2, 2'-イソブチロニトリル（AIBN）及び1, 1'-アゾビス（シクロヘキサニルカルボニトリル）のようなアゾ化合物を使用してもよい。過酸化物、過酸エステル、過酸及び過硫酸塩も使用してよい。また、特に好ましいとはいえないが、予め調製した樹脂に発色団単位を用いて機能化することもでき

る。例えば、グリシジルノボラックのようなグリシジルフェノール樹脂をアントラニルカルボン酸と反応させることができる。

【0022】該ARC樹脂バインダーは、約1, 000ないし約10, 000, 000ダルトン、更に一般的には約5, 000ないし約1, 000, 000ダルトンの重量平均分子量（Mw）、及び約500ないし約1, 000, 000ダルトンの数平均分子量（Mn）を持つことが好ましい。本発明のポリマーの分子量（MwでもMnでも）はゲル浸透クロマトグラフィによって測定するのが好ましい。

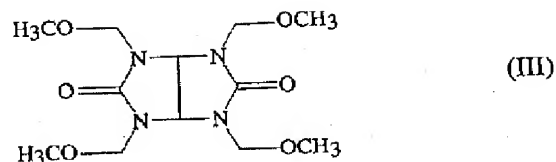
【0023】本発明の樹脂バインダーは、100から約300nmの領域内のような遠紫外波長で良好な吸光度を示すのが好ましい。より詳細には、本発明の好ましい樹脂バインダーは、約248nmにおいてミクロン当たり少なくとも約3光度単位（吸光度単位/μ）の光学密度、好ましくは248nmにおいてミクロン当たり約5〜20以上の吸光度単位、より好ましくは248nmにおいてミクロン当たり約8〜16以上の吸光度単位を持つ。特定の樹脂の発色団単位のパーセントを増やすことによって該樹脂の吸光度値を高めることができる。

【0024】また、本発明の反射防止組成物は、多環式発色団単位を持つ樹脂と共存する共樹脂（co-resin）として又はARC樹脂バインダー成分の単独樹脂として、多環式発色団単位を有していない樹脂を含有することができる。例えば、ポリ（ビニルフェノール）のようなフェノール樹脂、ノボラック樹脂、及び、本発明のARC類の樹脂バインダー成分の中で使用され得るフォトレジスト樹脂として以下に記されるような他の樹脂等がある。

【0025】本発明の反射防止組成物の樹脂バインダーの濃度は、比較的広い範囲で変化させることができ、樹脂バインダーは、通常、ARCの全乾燥成分の約50から95重量パーセント、更に一般的には全乾燥成分（溶媒キャリアを除いた全成分）の約60から90重量パーセントまでの濃度で使用する。本発明のARC類は、さらに架橋剤成分をも含む。種々の架橋剤を使用することができ、その中には前記のシップレー社（Shipley Co.）のヨーロッパ特許出願第542008号に開示されているARC架橋剤類も挙げられる。架橋剤としては、メトキシメチル化グリコウリル（glyco-uril）のような低塩基度の架橋剤が特に好ましい。より好ましい架橋剤としては、次式（III）で示されるメトキシメチル化グリコウリルがある。

【0026】

【化8】



【0027】該メトキシメチル化グリコウリルは公知の手順で調製できる。この化合物は、アメリカンシアナミド社 (American Cyanamid Co.) からパウダーリンク (Powderlink) 1174 の商品名で市販されている。他の適当な低塩基度架橋剤としては、ヒドロキシ化合物、特に、フェニル、又は少なくとも1個のヒドロキシもしくは C_{1-8} ヒドロキシアルキル置換基のようなヒドロキシアルキル置換基を持つ芳香族、又は、他の芳香族等のような多官能化合物が挙げられる。フェノール化合物としては、ジメタノールフェノール ($C_6H_3(CH_2OH)_2OH$)、及び隣接する(環の1-2の位置の原子)ヒドロキシ及びヒドロキシアルキル置換基を持つ他の化合物、特に少なくとも1個のメタノール又は他のヒドロキシアルキル置換基及びヒドロキシアルキル置換基に隣接する少なくとも1個のヒドロキシを持つフェニルまたは他の芳香族化合物等が好ましい。

【0028】本発明の反射防止組成物で使用するメトキシメチル化グリコウリルのような低塩基度架橋剤が、上塗りされたフォトレジストのレリーフ画像のアンダーカット又はフーチングを実質的に減少させるか又は消失さえもさせること (SEM検査) も含めて極めて優れたリトグラフ機能特性を提供し得ることが見出された。ARC被覆層を硬化させる間、該グリコウリル化合物の反応に対し触媒又は促進作用を引き起こすために、本発明の反射防止組成物は、好ましくは、さらに酸又は酸発生剤化合物を含有させるのがよい。好ましくは、酸発生剤化合物としては、光分解又は熱処理時に酸を発生する酸発生剤化合物を使用することがよい。熱による酸発生剤としては、熱処理時に酸を発生する化合物を使用することが好ましい。2, 4, 4, 6-テトラブロムシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルシレート及び有機スルホン酸の他のアルキルエステル等のような種々の公知の熱による酸発生剤を使用することが好ましい。活性化時にスルホン酸を発生する化合物が通常好適である。一般的に熱による酸発生剤は、好ましくは反射防止組成物の全乾燥成分の約0.5から15重量パーセント、より好ましくは全乾燥成分の約2重量パーセントの濃度で反射防止組成物の中に存在するのがよい。

【0029】光による酸発生剤も反射防止組成物で使用してもよく、例えばオニウム塩、1, 1-ビス [p-クロロフェニル] -2, 2, 2-トリクロロエタンのようなハロゲン化非イオン系の光による酸発生剤、及びフォ

トレジスト組成物で使用するために本明細書に開示されている他の光による酸発生剤等が挙げられる。一般的に、反射防止組成物の中での光による酸発生剤の適当な量は、通常反射防止組成物の全乾燥成分の約1から15重量パーセントの範囲が好適である。光による酸発生剤を含む反射防止組成物の場合、この組成物の被覆層を光によって酸を発生させるのに効果的な量で活性化照射光に露光した後、この被覆層を硬化させるのに充分な温度で露光後 (post-exposure) ベーキングを行う。しかしながら、本発明の通常の好ましい実施態様では、反射防止組成物は、光による酸発生剤を完全に又は少なくとも本質的に含まずに (例えば、全乾燥成分基準で約1重量パーセント未満)、酸又は熱による酸発生剤を酸の供給源として使用し、露光工程を使用することなく、ARCを熱的に硬化させる。また、前述のように、酸発生剤よりはむしろ酸をARCの中へ単に調製する場合があり、特に、ARCの使用前に酸が組成物成分の望ましくない反応を促進しないように酸の存在で硬化させるのに加熱を必要とするARC類の場合などがある。好適な酸としては、例えば、トルエンスルホン酸、及びスルホン酸のようなスルホン酸類、トリフリック (triflic) 酸のような強酸、又はそれらの混合物等が挙げられる。

【0030】本発明の反射防止組成物は、また、上塗りされたフォトレジスト層を露光するのに使用する照射光を吸収する追加の染料化合物を含んでもよい。必要に応じて使用する他の添加剤には、表面平滑化剤が挙げられ、例えばユニオンカーバイド社 (Union Carbide) のシルウェット (Silwet) 7604 の商品名で市販されている平滑化剤、又はスリーエム社 (3M) から市販されている界面活性剤FC171がある。液状コーティング組成物を作るのには、反射防止組成物の成分を好適な溶媒に溶解させるが、その溶媒としては、例えば酢酸エチル、2-メトキシエチルエーテル (ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルのような少なくとも1種のグリコールエーテル；メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノール、及びエトキシプロパノールのようなエーテル成分もヒドロキシ成分も持つ溶媒；メチルセロソルブアセタート、エチルセロソルブアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタートのようなエステル類、並びに二塩基酸エステル、炭酸プロピレン及びガンマーブチロラクトンのような他の溶媒である。溶媒中の乾燥成分の濃度は、塗布方法のような幾つかの因子によって決まる。一般的に、反射防止組成物の固形分は反射防止組成物の全量の約0.5から20重量パーセントの間の値をとり、好ましくは反射防止組成物の全量の約2から10重量パーセントまで変化する。

【0031】ポジ型及びネガ型の光による酸発生組成物を含めて、種々のフォトレジスト組成物が、本発明の反射防止組成物と共に使用できる。本発明のフォトレジストは、一般的に樹脂バインダー及び感光性成分、光による酸発生剤化合物を有する。該フォトレジスト樹脂バインダーは、画像レジスト組成物に対するアルカリ性水溶液による現像可能性を付与する官能基を持つのが好ましい。好ましくは、ヒドロキシ又はカルボキシレートのような極性官能基を有する樹脂バインダーであって、該樹脂バインダーはレジストをアルカリ水溶液で現像可能にする程の充分な量を該レジスト組成物の中で使用される。

【0032】通常好ましいレジスト樹脂バインダーは、ノボラック樹脂として当業者には公知のフェノールアルデヒド縮合物、アルケニルフェノールのホモポリマー又はコポリマー、並びにN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモポリマー及びコポリマーを含めたフェノール樹脂である。ノボラック樹脂を形成するためにアルデヒド、特にホルムアルデヒドとの縮合に好適なフェノール類の例としては、フェノール；m-クレゾール；o-クレゾール；p-クレゾール；2,4-キシレノール；2,5-キシレノール；3,4-キシレノール；3,5-キシレノール；チモール、及びそれらの混合物が挙げられる。酸触媒型縮合反応によって、分子量(Mw)で約500から100,000ダルトンまで変えることができ、好適なノボラックが形成される。ポリ(ビニルフェノール)は、例えば米国特許第4,439,516号に開示されているような方法で調製してよい。好ましい樹脂バインダー及びその調製法も米国特許第5,128,230号に開示されている。

【0033】ポリ(ビニルフェノール)は触媒の存在下で、対応するモノマーのブロック重合、乳化重合又は溶液重合によって生成されてよい。ポリビニルフェノールの製造に有用なビニルフェノール類は、例えば市販されているクマリン又は置換型クマリンを加水分解した後、生成するヒドロキシケイ皮酸を脱炭酸することにより調製してよい。さらに、有用なビニルフェノール類は、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水又は置換型もしくは非置換型ヒドロキシベンズアルデヒドをマロン酸と反応させて生成するヒドロキシケイ皮酸の脱炭酸によっても調製されてよい。これらのビニルフェノール類から調製された好ましいポリビニルフェノール樹脂は、約2,000から約60,000ダルトンまでの分子量(Mw)範囲を持つ。

【0034】フェノールと、非芳香族環式アルコール単位を含むコポリマーも、本発明のレジスト用として好ましい樹脂バインダーであり、ノボラック又はポリ(ビニルフェノール)樹脂の部分水素添加によって好適に調製してよい。フォトレジスト組成物の中のこのようなコポリマー及びその使用法は、サッカレー(Thacker

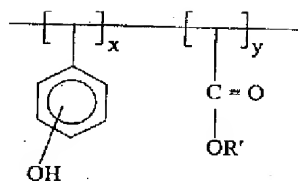
ay et al.)の米国特許第5,128,232号に開示されている。更に好ましい樹脂バインダーとしては、ビスヒドロキシメチル化合物、及びブロック型ノボラック樹脂から形成される樹脂が挙げられる。フォトレジスト組成物の中におけるこれらの樹脂及びそれらの使用法は米国特許第5,130,410号及び米国特許第5,128,230号に開示されている。加えて、フォトレジスト組成物のリトグラフィ特性を更に制御するため、同類又は異なる化合物の2種以上の樹脂バインダーを配合又は一緒に組み合わせることができる。例えば、樹脂の配合物を使用すると、光速度(photo speed)及び熱特性を調節でき、また現像液中のレジストの溶解挙動を制御できる。

【0035】本発明のARC類と共に使用するフォトレジストの1つの好適な部類としては“従来型”ポジ型レジストであって、このレジストは、光による酸発生剤、及びノボラックもしくはポリ(ビニルフェノール)又はそれらの部分水素添加誘導体のような樹脂バインダー成分を有しており、感光性成分が溶解速度禁止剤として作用する。該レジストの被覆層の感光性化は、結果として感光性成分から酸性物質へ変化させ、(非活性型)感光性成分だけを含む領域よりもこの酸性光生成物を含む被覆層の領域が現像液のアルカリ性水溶液に比較的良好に溶けるようにする。これらのポジ型レジストの中で一般的に使用される感光性成分は、2,1,4-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル及び2,1,5-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルのようなキノンジアジド類である。

【0036】本発明の特に好ましい態様では、本発明のARC類を化学的に増幅されたポジ型レジスト組成物と共に使用する。そのようなレジスト組成物の多くが、例えば、米国特許第4,968,581号；第4,883,740号；第4,810,613号；及び第4,491,628号；に記載されていて、化学的に増幅されたポジ型レジストの調整法及び使用について開示している。本発明のARCと共に使用するための特に好ましい化学増幅型フォトレジストは、光による酸発生剤と樹脂バインダーの混合物を有し、該樹脂バインダーはフェノール単位も非フェノール単位も含むコポリマーを有する。例えば、そのようなコポリマーの1つの好ましい部類は、そのコポリマーの非フェノール単位にのみ実質的に、本質的に又は完全に酸に不安定な基を持っている。1つの特に好ましいコポリマー樹脂バインダーは、次式で表される繰返し単位xとyを持っている。

【0037】

【化9】



【0038】(式中、ヒドロキシル基は、コポリマー全体にわたってオルト、メタ又はパラ位のいずれにも存在し、そして、R' は1個ないし約18個の炭素原子、さらに代表的には1個から約6ないし8個の炭素原子を持つ置換型もしくは非置換型アルキルである。tert-ブチルが通常好ましいR' 基である。R' 基を必要に応じて、例えば1個以上のハロゲン(特にF、Cl又はBr)、C₁-₈ アルコキシ、C₂-₈ アルケニル等によって置換してよい。該単位x及びyはこのポリマーの中で規則的に交互でもよいし、或いはポリマー全体にランダムに散在していてもよい。)

【0039】このようなコポリマーは、容易に作ることができる。例えば、前式の樹脂の場合、ビニルフェノールと、tert-ブチルアクリレート等のような置換型もしくは非置換型アルキルアクリレートとを、当業者には公知のフリーラジカル条件下で縮合できる。該置換型エステル成分、即ちR'-O-C(=O)-、該アクリレート単位の成分は該樹脂の酸に不安定な基として作用して、該樹脂を含むフォトレジストの被覆層を露光すると、光による酸誘発型の開裂()が起こる。該コポリマーは、好ましくは約8,000から約50,000のMw、より好ましくは約15,000から約30,000のMwを有し、約3以下、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。非フェノール系樹脂、例えばtert-ブチルアクリレート、又はtert-ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレートと、ビニルノルボルニル又はビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式とのコポリマーも、本発明の組成物の樹脂バインダーとして使用してよい。このようなコポリマーは、また、前記フリーラジカル重合又は別の公知の手順で調製してもよく、約8,000から約50,000のMw、及び約3以下の分子量分布を持つのが好適であろう。化学増幅型の更に好ましいポジ型レジストは、シンタ(Sinta et al.)等の米国特許第5,258,257号に開示されている。

【0040】本発明のARCと共に使用するための好ましいネガ型レジスト組成物としては、酸に曝されると、硬化、架橋又は固化する物質と、光による酸発生剤との混合物を有する。特に好ましいネガ型レジスト組成物としては、本発明の、フェノール樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分及び感光性組成物を有する。このような組成物及びその使用法は、サッカレー(Thackeray et al.)等のヨーロッパ特許出願第0164248号及び第0232972号及び米国特許第

5,128,232号に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール樹脂には、前述のようなノボラックとポリ(ビニルフェノール)類が挙げられる。好ましい架橋剤としては、メラミン、グリコウリル、ベンゾグアナミン基物質及び尿素基物質を含めて、アミン基物質等が挙げられる。メラミン-ホルムアルデヒド樹脂が通常最も好ましい。このような架橋剤には、例えばシメル(Cymel)300、301、及び303の商品名でアメリカンシアナミド社(American Cyanamid Co.)から発売されているメラミン樹脂を市販品として購入できる。グリコウリル樹脂は、シメル(Cymel)1170、1171、1172、パウダーリンク(Powderlink)1174の商品名でアメリカンシアナミド(American Cyanamid Co.)から発売され、尿素基樹脂は、ビートル(Beetle)60、65及び80の商品名で発売され、そしてベンゾグアナミン樹脂はシメル(Cymel)1123及び1125の商品名で発売されている。

【0041】本発明のARC類と共に使用される好適なレジストの光酸発生剤(photoacid generator)化合物としては、米国特許第4,442,197号、第4,603,101号及び第4,624,912号に開示されているようなオニウム塩;及びサッカレー等(Thackeray et al)の米国特許第5,128,232号に開示されているハロゲン化感光性化合物のような非イオン系有機感光性化合物、並びにスルホン化エステル及びスルホニルオキシケトンを含めたスルホン酸の光による酸発生剤等が挙げられる。ベンゾイントシレート、tert-ブチルフェニルアルファー(p-トルエンスルホニルオキシ)-アセタート及びtert-ブチルアルファー(p-トルエンスルホニルオキシ)-アセタートを含む好適なスルホナートPAGSの開示については、「ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー」(J. of Photopolymer Science and Technology 4(3):337-340, 1991)を参照されたい。好ましいスルホナートPAG類はシンタ(Sinta et al)の米国特許第5,344,742号にも開示されている。

【0042】本発明のARCと共に使用するフォトレジストは、また、他の物質をも含むことができる。例えば、必要に応じた他の添加剤として光化学作用(actinic)を持つ染料及びコントラスト向上用染料、条線防止剤、可塑剤、増速剤等が挙げられる。例えば、レジスト染料乾燥成分の全重量の5~30重量パーセントの量のような比較的高濃度で存在することがある充填剤や染料を除いて、このような必要に応じた添加剤はフォトレジスト組成物の低濃度で存在するのが普通である。好適なグリコウリルのような低塩基度架橋剤を含む本発

明のARC類は、トリフリック酸、スルホン酸ショウノウもしくは他のスルホン酸、又は約2以下の pK_a (25℃)を持つ他の酸のような強酸光生成物を露光時に発生するフォトレジストと用いると特に有用である。理論に縛られることなく、より塩基性の架橋剤を含む同類のARCと比べ、レジストから移動してARC層の中に残る光発生型強酸はかなり少ないことから、本発明のARC類は、そのような強酸レジストと共に用いると特に有効であると考えられる。即ち、本発明の低塩基度架橋剤は、より塩基性のARC架橋剤ほどではないが、上塗りされたレジスト層の光発生型強酸と結合する。この結果、レジスト層からの酸の消失は減り、フーチングのような解像度上の問題は減少する。

【0043】使用にあたっては、本発明の反射防止組成物は、スピニングのような種々の方法のいずれかによって基板へ塗布層として塗布される。反射防止組成物は、通常約0.02と0.5 μm の間の乾燥層の厚さ、好ましくは約0.04と0.20 μm の間の乾燥層の厚さで基板に塗布される。該基板は、フォトレジストに関連するプロセスにおいて従来から使用されているいずれの基板でも好適である。例えば、該基板としては、シリコン、二酸化シリコン、又はアルミニウム-酸化アルミニウムのマイクロ電子ウエハー等が可能である。ヒ化ガリウム、セラミック、石英、又は銅基板も使用してよい。液晶ディスプレイ、又は、例えば、ガラス基板、インジウム酸化錫コーティング基板等の他の平板パネルディスプレイ用に使用される基板も好ましく使用される。

【0044】好ましくはフォトレジスト組成物がARC上に塗布される前に反射防止性層を硬化するのがよい。硬化条件は、ARCの組成物によって変化する。従って、この組成物が酸又は酸発生剤を含まない場合は、硬化温度及び条件は、酸又は酸発生剤化合物を含む組成物の場合よりも厳しい。代表的な硬化条件は約120℃～225℃、約0.5ないし40分間である。硬化条件としては、ARC被覆層を、フォトレジスト溶媒だけでなくアルカリ性現像水溶液にも実質的に不溶にさせるのが好ましい。更に、前述のように、ARCが光による酸発生剤を含む場合、この組成物被覆層は、活性化照射の有効量にこの被覆層を露光することによって、少なくとも部分的には、硬化させ (例えば、約10ないし300 mJ/cm^2)、次いで50～225℃で後露光ベーキング (post-exposure bake) をする。このような硬化の後に、フォトレジストをARCの表面に塗布する。ARCの塗布と同様に、回転、浸漬、メニスカス (meniscus) 又はロール塗布によるような通常のいずれの手段によってもフォトレジストを塗布できる。塗布の後は、一般的にフォトレジスト被覆層を加熱によって乾燥して、好ましくはレジスト層が不粘着性になるまで溶媒を除去する。最も好ましくは、ARC層

とフォトレジスト層が本質的に混じり合わないようにするべきである。

【0045】次に、従来の方法で、マスクを通して活性化照射でレジスト層をイメージングする。レジスト系の感光性成分を効果的に活性化するために十分な露光エネルギーによって、レジスト被覆層にパターン化された画像が作製される。より詳しくは、該露光エネルギーは、露光機器によるが、一般的に約3から300 mJ/cm^2 の範囲である。被覆層の露光された領域と露光されない領域の間の溶解度の差を作り出すためには、即ちその差を明確にするためには、露光されたレジスト層に後露光ベーキングを施してもよい。例えば、ネガ型の酸硬化型フォトレジストは酸促進型架橋反応を行うために一般的に露光後、加熱を必要とし、一方、多くの化学増幅型ポジ型レジストは酸促進型非保護反応を行うために露光後の加熱を必要とする。一般的に、露光後のベーキング条件としては、約50℃以上の温度、より詳しくは約50℃～160℃の範囲の温度が挙げられる。

【0046】次いで、露光されたレジスト被覆層は現像されるが、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等を例とする無機アルカリのような水性現像液を用いるのが好ましい。別の方法として、有機現像液を使用できる。一般的に、現像は当業者によく知られている方法による。現像に続き、現像した露光被覆層領域を更に硬化させるために、しばしば酸硬化型フォトレジストの最終ベーキングが約100～150℃までの温度で数分間行われる。次に、現像された基板はフォトレジストの露出された基板領域に、選択的加工、例えば当業者に公知の手順に従って、フォトレジストの露出された基板領域を化学的エッチング又はメッキをすることができる。好適なエッチング剤としては、フッ化水素酸エッチング溶液、及び酸素プラズマエッチング剤のようなプラズマガスエッチング剤が挙げられる。プラズマガスエッチング剤は架橋されたハレーション防止被覆層を除去する。以下の非限定的な実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0047】

【実施例】

実施例1～6: 好ましいARC樹脂バインダーの調製

1. 発色団を含むモノマーの調製

A. クロロキシメタクリレート調製の調製

磁気式攪はん機及び窒素導入口付きの500ml丸底フラスコに、5, 7-ジクロロ-8-ヒドロキシキノリン (クロロキシ) 5.0g (0.0234モル)、メタクリル酸 2.01 (0.0234モル)、塩化メチレン 500ml、4-ジメチルアミノ-ピリジン (DMA P) 1.43g (0.5当量)、及び1-(3-ジメチ

ルアミノプロピル)-3-エチルカルボイミド(EDCI) 6.72gを装入した。この反応混合物を窒素雰囲気下で25℃で12時間、攪はんした。この生成物をカラムクロマトグラフィ(塩化メチレン)で精製すると、淡黄色固体を得た(収率67%)。

B. メチルアントラセンメタクリレートの調製
メチルアントラセンメタクリレート($\text{CH}_3\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_2-9\text{-アントラセン}$)を、「マクロモレキュールズ」(Macromolecules, 17(2):2351984)に開示されている方法で調製した。

【0048】2. 樹脂の調製

ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)/メチルアントラセンメタクリレート(ANTMA)コポリマー(前記式II)を次のように調製した。磁気式攪はん機、凝縮器、窒素導入及び真空接続口付きの300mlの3Nの丸底フラスコに、HEMA(蒸留による精製済み)16.0g(0.1229モル)、メチルアントラセンメタクリレート8.49g(0.0307モル)、AIBN 0.2449g(1重量%)、及びTHF 180mlを装入した。窒素でパージしながら、反応フラスコを液体窒素の中で急冷した。この反応フラスコの内容物が凍結すると、反応フラスコを真空にした後、窒素でパージした(3回)。この反応混合物を還流下で18時間攪はんした。淡黄色ポリマーを3000mlのエーテルの中で沈澱させて、濾過した後、真空下で50℃で乾燥すると、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ 単位が81モルパーセント及び $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2-9\text{-アントラセン})$ 単位が19モルパーセントで、 M_n が2295、 M_w が19150及び T_g が101℃のHEMA/ANTMAコポリマーを得た(収率86%)。追加のHEMA/ANTMAコポリマー、及び、HEMA/クロロキシメタクリレートコポリマー(実施例2-6の樹脂)を、HEMA/クロロキシメタクリレートコポリマーの調製の場合には、メチルアントラセンメタクリレートをクロロキシメタクリレートに置き換えて同様な手順で調製した。

【0049】実施例7~14は、本発明のARC類の調製及び使用方法に関する。

実施例7

本発明の好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液状反射防止被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

(1) 樹脂バインダー: ポリマー 2.33% (約4%のグリシジル基がOH置換し、そして約80%のOH基が $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2-9\text{-アントラセン}$ によって置換されたノボラック基樹脂)

(2) 架橋剤: Powderlink 1174 0.61% (アメリカンシアナミド社製)

(3) 酸: p-トルエンスルホン酸 0.06%

(4) 溶媒: 乳酸エチル 18%; シクロヘキサノン 10%; 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 68.97%

この反射防止組成物を、直径100mmの単結晶シリコン基板に3100rpmでスピンコーティングした後、真空加熱板上で205℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは600オングストロームであった。このARC層の上に、市販のDUVネガ型フォトリソスト(IBM社製でCGR248の商品名で販売されている)を、95℃、60秒間の真空加熱板ベーキングの後で、8900オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び細かい間隔でパターン化されたマスクを通して、9mJ/cm²の照射量で上塗りされたレジスト層をKrFエキシマー照射光(248nm)に露光した。次でこのウェハーを真空加熱板上で95℃で60秒間ベーキングし、次にMF702現像液(シップレー社: アルカリ水溶液)で40秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線に対しても肉厚線に対しても幅0.27μmで、平均12nmであった。

【0050】実施例8

更に好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は反射防止被覆組成物の全固形分(溶媒を除く全成分)基準として、重量部で表している。

1) 樹脂バインダー: ポリマー 2.33% (約4%のグリシジル基がOH置換し、そして約80%のOH基が $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2-9\text{-アントラセン}$ によって置換されたノボラック基樹脂)

2) 架橋剤: Powderlink 1174 0.61% (アメリカンシアナミド社製)

3) 酸: p-トルエンスルホン酸 0.06%

4) 界面活性剤: FC171 0.03% (3M社製)

5) 溶媒: 乳酸エチル 18%; シクロヘキサノン 10%; 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 68.97%

この反射防止組成物を、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピンコーティングした後、真空加熱板上で205℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは600オングストロームであった。このARC層の上にDUVネガ型フォトリソストの被覆層を塗布した。このレジストは以下のものを含んでいた(重量パーセントで表した量): 即ち、12%のメシル化ポリ(ビニルフェノール)($M_w=5000$) 88.34%; トリアールスルホニウムトリフラート 2.65%; Powderlink 1174 8.83%; 水酸化テトラブチルアンモニウム 0.177%; シルウェット 7604、0.2%; 90℃で60秒間の真空加熱板ベーキングの後で、厚さが7575オングストロームになる乳

酸エチル溶媒。メシル化ポリ(ビニルフェノール)の調製は、1996年5月7日に発行された米国特許第5,514,520号に記載されている。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び細い間隔でパターン化されたマスクを通して、 $17.9\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で上塗りされたレジスト層をKrFエキシマー照射光(248nm)に露光した。次でこのウェハーを真空加熱板上で130℃で60秒間ベーキングし、次にCD26(シップレー社製)現像液で35秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線に対しても肉厚線に対しても幅0.25 μm で、平均6nmであった。

【0051】実施例9

本発明のより好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液体反射防止被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

- 1) 樹脂バインダー: 9-アントリルメチルメタクリレート(26モル%)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート(74モル%)のコポリマー 2.62%
- 2) 架橋剤: Powderlink 1174、0.36%(アメリカンシアナミド社製)
- 3) 加熱型酸架橋剤: 2-ニトロベンジルトシレート 0.02%
- 4) 界面活性剤: FC431 0.003%(3M社製フッ化アルキルエステル)
- 5) 溶媒: プロピレングリコールモノメチルエーテル 96%; シクロヘキサノン 1.0%

この反射防止組成物を、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピニングした後、真空加熱板上で150℃で60秒間ベーキングした。この時に生成したARC被膜層の厚さは740オングストロームであった。このARC層の上に、市販のDUVボジ型フォトレジスト(Shipley社製、UVI IHSの商品名で販売されている)を、140℃、60秒間の真空加熱板ベーキングの後で、8900オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び細い間隔でパターン化されたマスクを通して、 $11.0\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射量でこの層をKrFエキシマー照射光(248nm)に露光した。次でこのウェハーを真空加熱板上で135℃で90秒間ベーキングし、次にCD26(Shipley)現像液で50秒間現像した。個々の線に対しても肉厚線に対してもレジストのフーチングを断面SEMによって測定した。

【0052】実施例10

より好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液体反射防止被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

- 1) 樹脂バインダー: ポリマー 3.88%(約4%のグリシジル基がOH置換し、約80%のOH基が-O(C=O)CH₂-9-アントラセン+残り約10%が

9-アントラセンカルボン酸によって置換されたノボラック基樹脂)

- 2) 架橋剤: Powderlink 1174 1.02%(アメリカンシアナミド社製)
- 3) 酸: p-トルエンスルホン酸 0.10%
- 4) 界面活性剤: FC171 0.05%(3M社製)
- 5) 溶媒: プロピレングリコールモノメチルエーテル 94.97%; このARCを、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピニングした後、真空加熱板上で205℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは988オングストロームであった。この層の上に、市販のDUVボジ型フォトレジスト、UVI IHS(シップレー社製)を、140℃、60秒間の真空加熱板ベーキングの後で、8620オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び細い間隔でパターン化されたマスクを通して、 $11.0\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射量でこの層をKrFエキシマー照射光(248nm)に露光した。次いでこのウェハーを真空加熱板上で140℃で90秒間ベーキングし、次にCD26(シップレー社製)現像液で50秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線に対しても肉厚線に対しても幅0.25 μm で、平均約4nmであった。

【0053】実施例11

より好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液体反射防止性被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

- 1) 樹脂バインダー: ポリマー 3.88%(約4%のグリシジル基がOH置換し、約45%のOH基が-O(C=O)CH₂-9-アントラセン、35%のOH基がCOHCH₂O(C=O)CH₃+残り約7%が9-アントラセンカルボン酸によって置換されたノボラック基樹脂)
- 2) 架橋剤: Powderlink 1174 1.02%の(アメリカンシアナミド社製)
- 3) 酸: p-トルエンスルホン酸 0.10%
- 4) 界面活性剤: FC171(3M社製) 0.05%
- 5) 溶媒: プロピレングリコールモノメチルエーテル 94.97%; このARCを、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピニングした後、真空加熱板上で205℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは1095オングストロームであった。この層の上に、市販のDUVボジ型フォトレジスト、APEX-E(シップレー社製)を、90℃、60秒間の真空加熱板ベーキングの後で、8394オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び細い間隔でパターン化されたマスクを通して、 $8.6\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の照射量でこの層をKrFエキシマー照射光(248nm)に露光した。次いでこのウェハーを真空加熱板上で90℃で60秒間ベーキ

ングし、次にMF702（シップレー社製）現像液で60秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線にも肉厚線に対しても幅 $0.30\mu\text{m}$ で、平均約 5nm であった。

【0054】実施例12

更に好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液体反射防止被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

1) 樹脂バインダー：9-アントリルメチルメタクリレート（24モル%）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（54モル%）及びメタクリル酸（22%）のコポリマー 2.58%

2) 架橋剤：Powderlink 1174 0.38%（アメリカンシアナミド社製）

3) 加熱型酸架橋剤：ベンゾイントシレート 0.038%

4) 界面活性剤：FC431 0.003%（3M社製）

5) 溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル 97%；このARCを、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピニングした後、真空加熱板上で175℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは595オングストロームであった。この層の上に、市販のDUVボジ型フォトレジスト、UVIHS（シップレー社）を、135℃、60秒間の真空加熱板によるベーキングの後で、7950オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、この層をKrFエキシマー照射光（248nm）に露光した。次でこのウェハを真空加熱板上で130℃で60秒間ベーキングし、次にCD26（シップレー社）現像液で50秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線に対しても肉厚線に対しても幅 $0.25\mu\text{m}$ で、平均約 19nm であった。

【0055】実施例13

より好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液体反射防止被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

1) 樹脂バインダー：コポリマー 3.58%：メチルメタクリレート（39モル%）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（27モル%）、メタクリル酸（7%）、及びアクリル酸ブチル（27%）

2) 架橋剤：Powderlink 1174 1.0%（アメリカンシアナミド社製）

3) 加熱型酸発生剤：2-ニトリベンジルトシレート 0.0185%

4) 界面活性剤：Silwet 0.002%（Union Carbide）

5) 溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル

95%；このARCを、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピニングした後、真空加熱板上で150℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは1180オングストロームであった。この層の上に、市販のDUVボジ型フォトレジスト、APEX-E（シップレー社製）を、90℃、60秒間の真空加熱板によるベーキングの後で、8400オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び細い間隔でパターン化されたマスクを通して、 $6.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量でこの層をKrFエキシマー照射光（248nm）に露光した。次いでこのウェハを真空加熱板上で90℃で90秒間ベーキングし、次にMF321（シップレー社製）現像液で60秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線に対しても肉厚線に対しても幅 $0.30\mu\text{m}$ で、平均 43nm であった。

【0056】実施例14

より好ましい反射防止組成物を、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は液体反射防止被覆組成物の全重量基準として、重量部で表している。

1) 樹脂バインダー：9-アントリルメチルメタクリレート（32モル%）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（68モル%）のコポリマー 3.8%

2) 架橋剤：Powderlink 1174 1.0%（アメリカンシアナミド社製）

3) 加熱型酸発生剤：2-ニトロベンジルトシレート 0.185%

4) 界面活性剤：FC431 0.0015%（3M社製）

5) 溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル 95%；このARCを、直径100mmの単結晶シリコン基板にスピニングした後、真空加熱板上で150℃で60秒間ベーキングした。この時に生成した厚さは1077オングストロームであった。この層の上に、市販のDUVボジ型フォトレジスト、APEX-E（シップレー社製）を、90℃、60秒間の真空加熱板によるベーキングの後で、8400オングストロームの厚さになるまで塗布した。ISI XLS投影ステッパーを用いて、細い線及び間隔でパターン化されたマスクを通して、 $7.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量でこの層をKrFエキシマー照射光（248nm）に露光した。次でこのウェハを真空加熱板上で90℃で90秒間ベーキングし、次にMF321（シップレー社製）現像液で60秒間現像した。レジストのフーチングを断面SEMによって測定すると、個々の線に対しても肉厚線に対しても幅 $0.30\mu\text{m}$ で、平均 12nm であった。

【0057】本発明に関する前述の説明は、本発明における単なる事例に過ぎない。これらに基づいて、変更及び改良の実施も可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
G 0 3 F 7/11 5 0 3
H 0 1 L 21/027

F I
G 0 2 B 1/10 A
H 0 1 L 21/30 5 7 4

(71)出願人 596156668
455 Forest Street, Ma
rlborough, MA 01752 U.
S. A

(72)発明者 ジェイムズ マイケル モリ
アメリカ合衆国02125マサチューセッツ州
ドーチェスター グランビアン・ウェイ70
フロアー2

【外国語明細書】

1. Title of Invention

ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

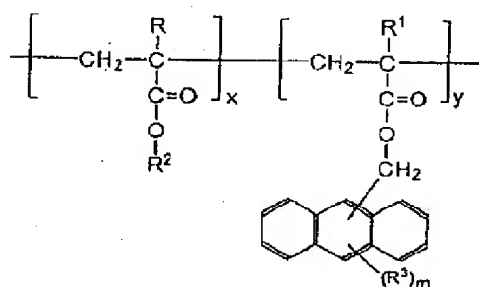
2. Claims

1. An antireflective coating composition for use with an overcoated photoresist composition, the antireflective composition comprising a crosslinker and a resin binder that comprises quinolinyl groups, quinolinyl derivatives having a N, O or S ring substituent, phenanthrenyl groups, acridine groups or alkylene anthracene groups.

2. The antireflective composition of claim 1 wherein the resin binder has an optical density of at least about 4 units/ μ at 248 nm.

3. The antireflective composition of claim 1 wherein the resin binder is formed by polymerization of one or more monomers that contain a quinolinyl group, quinolinyl derivative having a N, O or S ring substituent, phenanthrenyl group, acridine group or alkylene anthracene group.

4. The antireflective composition of claim 1 wherein the resin binder comprises a polymer corresponding to the following formula:



wherein each R and R¹ is independently hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to about 8 carbon atoms;

each R² is independently substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 10 carbon atoms;

each R³ is independently halogen, alkyl having 1 to about 8 carbon atoms, alkoxy having 1 to about 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to about 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to about 8 carbon atoms, cyano, or nitro;

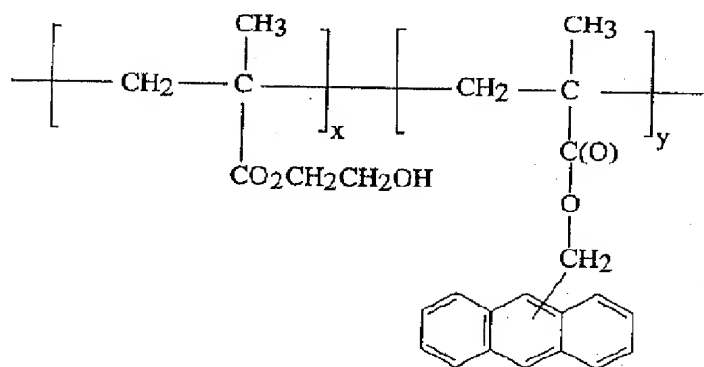
m is an integer of from 0 to 9; and

x is from about 10 to about 80 percent; and y is from about 5 to 90 percent.

5. The antireflective composition of claim 4 wherein R² is a hydroxyalkyl.

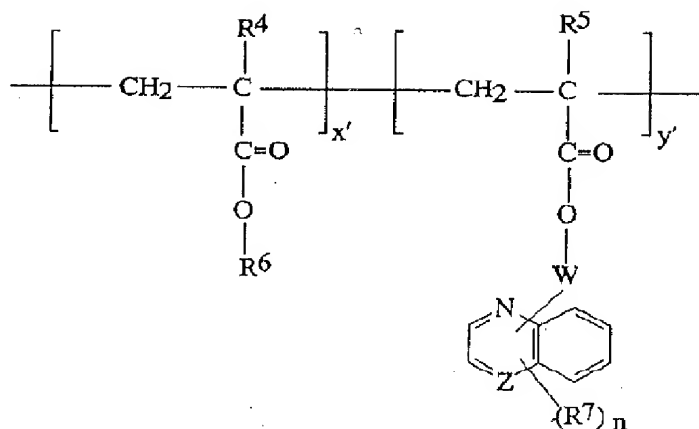
6. The antireflective composition of claim 4 wherein the sum of x and y is about 100 percent.

7. The antireflective composition of claim 1 wherein the resin binder comprises a polymer of the following structure:



wherein x and y are mole fractions of the respective units.

8. The antireflective composition of claim 1 wherein the resin binder comprises a polymer corresponding to the following formula:



wherein R^4 and R^5 are each independently hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to about 8 carbon atoms;

each R^6 is independently substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 10 carbon atoms, more typically 1 to about 6 carbons;

W is a bond or substituted or unsubstituted alkylene having 1 to about 4 carbons;

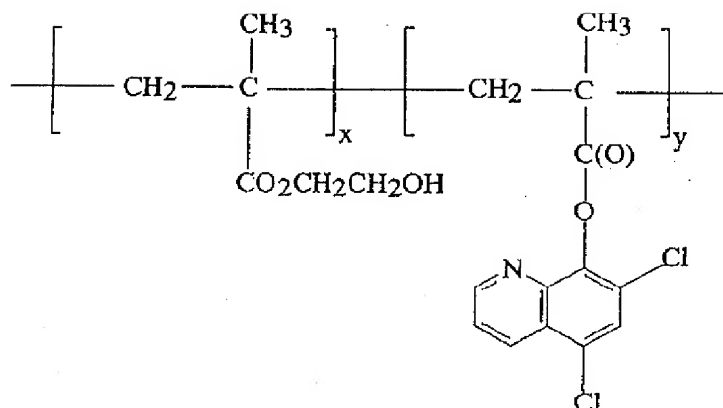
Z is a carbon, nitrogen, oxygen or sulfur;

each R^7 independently is halogen, alkyl having 1 to about 8 carbon atoms, alkoxy having 1 to about 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to about 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to about 8 carbon atoms, cyano or nitro;

n is an integer of from 0 to 7;

x' is from about 10 to about 80 percent; and y' is from about 5 to 90 percent.

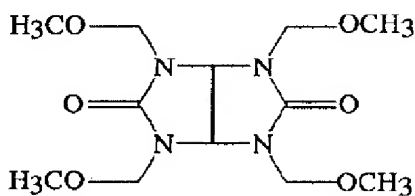
9. The antireflective composition of claim 1 wherein the resin binder comprises a polymer having the following structure:



wherein x and y are mole fractions of the respective units.

10. The antireflective composition of claim 1 wherein the crosslinker is a methoxy methylated glycouril.

11. The antireflective composition of claim 1 wherein the crosslinker compound has the following structure:



12. The antireflective composition of claim 1 wherein the crosslinker is a polyhydroxy compound.

13. The antireflective composition of claim 12 wherein the crosslinker is an aromatic compound with at least one hydroxy and at least one hydroxy alkyl substituent.

14. The antireflective composition of claim 1 further comprising an acid or acid generator compound.

15. A coated substrate comprising:
a substrate having thereon a coating layer of an antireflective composition of claim 1, and a coating layer of a photoresist over the antireflective layer.

16. A method for forming a photoresist relief image comprising:
(a) applying on a substrate a layer of an antireflective composition of claim 1;
(b) thermally curing the antireflective composition layer;
(c) applying a layer of a photoresist composition over the antireflective composition layer;
(d) exposing the photoresist layer to activating radiation and developing the exposed photoresist layer.

17. The method of claim 16 wherein the activating radiation is in the deep UV range and the photoresist generates a sulfonic acid upon exposure.

18. The method of claim 16 where the antireflective composition further comprises an acid or thermal acid generator and is essentially free of a photoacid generator compound.

3. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention relates to compositions that reduce reflection of exposing radiation from a substrate back into an overcoated photoresist layer. More particularly, the invention relates to antireflective coating compositions that contain a resin binder components that effectively absorbs deep UV exposure radiation.

2. Background Art

Photoresists are photosensitive films used for transfer of an image to a substrate. A coating layer of a photoresist is formed on a substrate and the photoresist layer is then exposed through a photomask to a source of activating radiation. The photomask has areas that are opaque to activating radiation and other areas that are transparent to activating radiation. Exposure to activating radiation provides a photoinduced chemical transformation of the photoresist coating to thereby transfer the pattern of the photomask to the photoresist coated substrate. Following exposure, the photoresist is developed to provide a relief image that permits selective processing of a substrate.

A photoresist can be either positive-acting or negative-acting. For most negative-acting photoresists, those coating layer portions that are exposed to activating radiation polymerize or crosslink in a reaction between a photoactive compound and polymerizable reagents of the photoresist composition. Consequently, the exposed coating portions are rendered less soluble in a developer solution than unexposed portions. For a positive-acting photoresist, exposed portions are rendered more soluble in a developer solution while areas not exposed remain comparatively less developer soluble. Photoresist compositions are known to the art and described by Deforest, *Photoresist Materials and Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975 and by Moreay, *Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials*, Plenum Press, New York, ch. 2 and 4, both incorporated herein by reference for their teaching of photoresist compositions and methods of making and using the same.

A major use of photoresists is in semiconductor manufacture where an object is to convert a highly polished semiconductor slice, such as silicon or gallium arsenide, into a complex matrix of electron conducting paths, preferably of micron or submicron geometry, that perform circuit functions. Proper photoresist processing is a key to attaining this object. While there is a strong interdependency among the various photoresist processing steps, exposure is believed to be one of the more important steps in attaining high resolution photoresist images.

Reflection of activating radiation used to expose a photoresist often poses limits on resolution of the image patterned in the photoresist layer. Reflection of radiation from the substrate/photoresist interface can produce variations in the radiation intensity in the photoresist during exposure, resulting in non-uniform photoresist linewidth upon development. Radiation also can scatter from the substrate/photoresist interface into regions of the photoresist where exposure is not intended, again resulting in linewidth variations. The amount of scattering and reflection will typically vary from region to region, resulting in further linewidth non-uniformity.

Reflection of activating radiation also contributes to what is known in the art as the "standing wave effect". To eliminate the effects of chromatic aberration in exposure equipment lenses, monochromatic or quasi-monochromatic radiation is commonly used in photoresist projection techniques. Due to radiation reflection at the photoresist/substrate interface, however, constructive and destructive interference is particularly significant when monochromatic or quasi-monochromatic radiation is used for photoresist exposure. In such cases the reflected light interferes with the incident light to form standing waves within the photoresist. In the case of highly reflective substrate regions, the problem is exacerbated since large amplitude standing waves create thin layers of underexposed photoresist at the wave minima. The underexposed layers can prevent complete photoresist development causing edge acuity problems in the photoresist profile. The time required to expose the photoresist is generally an increasing function of photoresist

thickness because of the increased total amount of radiation required to expose an increased amount of photoresist. However, because of the standing wave effect, the time of exposure also includes a harmonic component which varies between successive maximum and minimum values with the photoresist thickness. If the photoresist thickness is non-uniform, the problem becomes more severe, resulting in variable linewidths.

Variations in substrate topography also give rise to resolution-limiting reflection problems. Any image on a substrate can cause impinging radiation to scatter or reflect in various uncontrolled directions, affecting the uniformity of photoresist development. As substrate topography becomes more complex with efforts to design more complex circuits, the effects of reflected radiation become more critical. For example, metal interconnects used on many microelectronic substrates are particularly problematic due to their topography and regions of high reflectivity.

With recent trends towards high-density semiconductor devices, there is a movement in the industry to shorten the wavelength of exposure sources to deep ultraviolet (DUV) light (300 nm or less in wavelength), KrF excimer laser light (248.4 nm), ArF excimer laser light (193 nm), electron beams and soft x-rays. The use of shortened wavelengths of light for imaging a photoresist coating has generally resulted in increased reflection from the upper resist surface as well as the surface of the underlying substrate. Thus, the use of the shorter wavelengths has exacerbated the problems of reflection from a substrate surface.

Another approach used to reduce the problem of reflected radiation has been the use of a radiation absorbing layer interposed between the substrate surface and the photoresist coating layer. See, for example, PCT Application WO 90/03598, EPO Application No. 0 639 941 A1 and U.S. Patent Nos. 4,910,122, 4,370,405 and 4,362,809, all incorporated herein by reference for their teaching of antireflective (antihalation) compositions and the use of the same. Such layers have also been referred to in the literature as antireflective layers or ARCs (antireflective compositions).

The ARC of the above cited European Application 639 941 A1 comprises a compound having one or more glycidyl groups in the molecule, at least one anthracene derivative derivatized so as to cross-link with the compound having one or more glycidyl groups and a solvent. In use, an antireflective coating is coated onto a substrate and cured whereby the derivatized anthracene acts as a cross-linking agent with the compound having the glycidyl substitution. That disclosed ARC can exhibit certain disadvantages, particularly with respect to stability or consistency. Specifically, compounds having glycidyl substitution are relatively reactive, e.g., the glycidyl groups may react with each other or with the derivatized anthracene. This can result in a change in viscosity of the ARC coating solution during storage which will alter coating characteristics. In use, the described ARCs are coated onto a substrate and then cured to induce crosslinking between the derivatized anthracene and the glycidyl groups of the glycidyl containing compound. Cure conditions include heating to a temperature of from 150 to 230°C for up to 30 minutes. At these temperatures, the derivatized anthracene may evaporate or sublime from the coating together with the solvents for the coating composition. Since the anthracene derivative is both a chromophore and a crosslinking agent, a reduction in its concentration in the ARC can lead to unpredictable absorption characteristics and unpredictable dissolution properties.

In Shipley Company's European Application 542 008 A1 highly useful antihalation (antireflective) compositions are disclosed that comprise a resin binder and a crosslinker compound.

While it has been found that prior ARC compositions may be effective for many antireflective applications, prior compositions also may pose some potential performance limitations, e.g. when the antireflective compositions are used with resist compositions to pattern features of sub-micron or sub-half micron dimensions. In particular, use of at least some prior antireflective compositions has resulted in undercutting of a developed resist relief image, known in the art as "notching". Another problem has been "footing", i.e. the failure to clear during development that results in an upwardly tapering relief image sidewall. Both notching and footing can compromise the resolution of the image patterned onto the underlying substrate.

It thus would be desirable to have new antireflective coating compositions.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides new light absorbing crosslinking compositions suitable for use as an ARC, particularly for deep UV applications. The ARCs of the invention in general comprise a crosslinker and a resin binder that effectively absorbs deep UV exposure radiation to reduce reflections of same.

Resin binders of ARCs of the invention contain one or more moieties that are chromophores for the exposure radiation of an overcoated resist composition, i.e. the moieties are capable of absorbing exposure radiation to thereby reduce reflections. For example, for preferred antireflective compositions used with a deep UV (DUV) photoresist, preferred chromophores include anthracenyl, particularly alkylene anthracene esters such as pendant groups of the formula $-(C=O)O(CH_2)_n$ anthracene, wherein n is an integer from 1 to about 6. Other preferred chromophores include quinolinyl and ring-substituted quinolinyl derivatives such as hydroxyquinolinyl, phenanthrenyl and acridine groups. Suitably about 5 to 90 percent of the units of a resin comprise such a chromophore, more preferably about 10 to 80 percent. Preferred resin binders of the invention have an optical density of at least about 4 units/ μ at 248 nm. Preferred resin binders also are capable of reaction with the crosslinker component, e.g. by a hydroxy or carboxy moiety on the resin or a "masked" moiety such as an ester that can generate such a reactive group in the presence of acid or otherwise.

The antireflective composition resin binder with chromophore moieties suitably is a copolymer and is prepared by polymerizing two or more different monomers where at least one of the monomers includes a chromophore group. It has been found that this synthesis provides distinct advantages over functionalization of a preformed polymer to add chromophore groups. For example, the synthesis of the invention avoids further reaction steps of grafting the chromophore units onto a preformed polymer as well as one or more subsequent purification steps. The synthesis also permits precise tailoring of the composition of the formed resin.

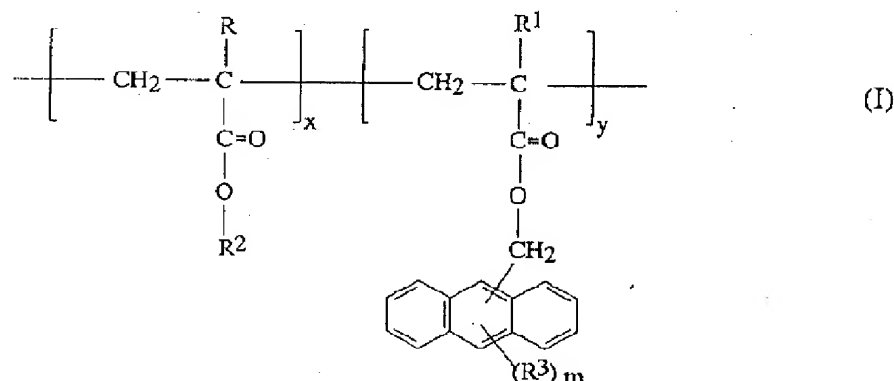
Also, the synthesis of the invention enables good control of the quantity of chromophore units on a polymer. In contrast, grafting of chromophore units onto a preformed resin often provides a resin mixture of polymers with varying percentages of chromophore. Such differing quantities of chromophores unit can compromise resolution of an image patterned into an overcoated photoresist layer as the chromophore differences may result in essentially random reflections of exposure radiation. The synthesis of the invention also enables preparation of a greater variety of types of polymers. Grafting chromophore units onto at least some types of preformed polymers may be quite difficult, or simply not possible, particularly in larger scale productions. For example, it can be particularly difficult to drive the reaction to completion resulting in undesired products which must be removed from desired materials.

The invention further provides methods for forming a relief image and novel articles of manufacture comprising substrates coated with an ARC composition of the invention alone or in combination with a photoresist composition. Other aspects of the invention are disclosed *infra*.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The resin binder component of the antireflective compositions of the invention are preferably used with deep UV imaging systems and will effectively absorb reflections in the deep UV range (typically from about 100 to 300 nm). Thus, the resin binder preferably contains units that are deep UV chromophores, i.e. units that absorb deep UV radiation. Highly conjugated moieties are generally suitable chromophores. Aromatic groups, particularly polycyclic hydrocarbon or heterocyclic units, are typically preferred deep UV chromophores, e.g. groups having from two to three or four fused or separate rings with 3 to 8 ring members in each ring and zero to three N, O or S atoms per ring. Such chromophores include substituted and unsubstituted phenanthryl, substituted and unsubstituted anthracyl, substituted and unsubstituted acridine, substituted and unsubstituted naphthyl, substituted and unsubstituted quinolinyl and ring-substituted quinolinyls

such as hydroxyquinoliny groups. Substituted or unsubstituted anthracyl groups are particularly preferred. For example, preferred resin binders have pendant anthracyl groups, particularly acrylic resins of the following Formula (I):



wherein each R and R¹ is independently a hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to about 8 carbon atoms, preferably substituted or unsubstituted C₁₋₆ alkyl;

each R² is independently substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 10 carbon atoms, more typically 1 to about 6 carbons;

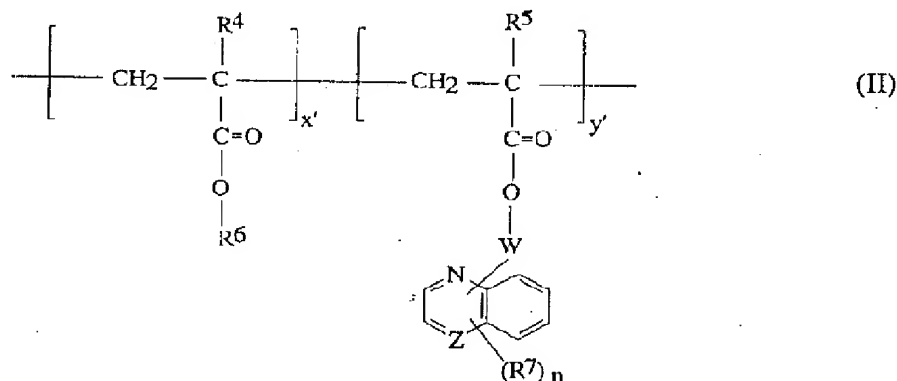
each R³ may be independently halogen (particularly F, Cl and Br), alkyl having 1 to about 8 carbon atoms, alkoxy having 1 to about 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to about 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to about 8 carbon atoms, cyano, nitro, etc.;

m is an integer of from 0 (where the anthracyl ring is fully hydrogen-substituted) to 9, and preferably m is 0, 1 or 2;

x is the mole fraction or percent of alkyl acrylate units in the polymer and preferably is from about 10 to about 80 percent; and y is the mole fraction or percent of anthracene units in the polymer and preferably is from about 5 to 10 to 90 percent. The polymer also may contain other units if desired, but preferably the polymer will contain at least about 10 mole percent of anthracene units.

Hydroxyalkyl is a particularly preferred R² group, especially alkyl having a primary hydroxy group such as where R² is 2-hydroxyethylene (-CH₂CH₂OH). Preferably the resin binder contains 9-(methylene)anthracene ester units.

Another preferred resin binder comprises substituted or unsubstituted quinolinyl or a quinolinyl derivative that has one or more N, O or S ring atoms such as a hydroxyquinolinyl. The polymer may contain other units such as carboxy and/or alkyl ester units pendant from the polymer backbone. A particularly preferred ARC resin binder is an acrylic polymer of the following Formula (II):



wherein each R^4 and R^5 is independently a hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to about 8 carbon atoms, preferably substituted or unsubstituted C_{1-6} alkyl;

each R^6 is independently substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 10 carbon atoms, more typically 1 to about 6 carbons;

W is a bond or substituted or unsubstituted alkylene having 1 to about 4 carbons, and preferably is a bond;

Z is a carbon, nitrogen, oxygen or sulfur;

each R^7 may be independently halogen (particularly F, Cl and Br), alkyl having 1 to about 8 carbon atoms, alkoxy having 1 to about 8 carbon atoms, alkenyl having 2 to about 8 carbon atoms, alkynyl having 2 to about 8 carbon atoms, cyano, nitro, etc.;

n is an integer of from 0 (where the ring is fully hydrogen-substituted) to 7, and preferably n is 0, 1 or 2.

x' is the mole fraction or percent of alkyl acrylate units in the polymer and preferably is from 10 to about 80 percent; and y' is the mole fraction or percent of

quinolinyl or hydroxyquinolinyl units in the polymer and preferably is from about 5 to about 90 percent. The polymer also may contain other units if desired, but preferably the polymer will contain at least about 10 mole percent of quinolinyl and/or hydroxyquinolinyl units. Hydroxyalkyl is a particularly preferred R^6 group, especially alkyl having a primary hydroxy group such as where R^6 is 2-hydroxyethylene.

The above-mentioned substituted groups (i.e. substituted groups R^1 through R^7 and W) may be substituted at one or more available positions by one or more suitable groups such as e.g. halogen (particularly F, Cl and Br); cyano; hydroxyl, nitro, alkanoyl such as a C_{1-6} alkanoyl group such as acyl and the like; alkyl groups having from 1 to about 8 carbon atoms; alkenyl and alkynyl groups having one or more unsaturated linkages and 2 to about 8 carbon atoms; alkoxy groups having from 1 to about 6 carbons; etc.

As discussed above, the ARC resin binders are preferably synthesized by polymerizing two or more different monomers where at least one of the monomers includes a chromophore group, e.g. an anthracenyl, quinolinyl or hydroxyquinolinyl group. A free radical polymerization is suitably employed, e.g., by reaction of a plurality of monomers to provide the various units in the presence of a radical initiator preferably under an inert atmosphere (e.g., N_2 or argon) and at elevated temperatures such as about $70^\circ C$ or greater, although reaction temperatures may vary depending on the reactivity of the particular reagents employed and the boiling point of the reaction solvent (if a solvent is employed). See the examples which follow for exemplary reaction conditions. Suitable reaction temperatures for any particular system can be readily determined empirically by those skilled in the art based on the present disclosure. A reaction solvent may be employed if desired. Suitable solvents include alcohols such as propanols and butanols and aromatic solvents such as benzene, chlorobenzene, toluene and xylene. Dimethylsulfoxide, dimethylformamide and THF are also suitable. The polymerization reaction also may be run neat. A variety of free radical initiators may be employed to prepare the copolymers of the invention. For example, azo compounds may be employed

such as azo-bis-2,2'-isobutyronitrile (AIBN) and 1,1'-azobis (cyclohexanecarbonitrile). Peroxides, peresters, peracids and persulfates also can be employed.

Also, while less preferred, a preformed resin may be functionalized with chromophore units. For example, a glycidyl phenolic resin such as a glycidyl novolac can be reacted with an anthranil carboxylic acid.

Preferably the ARC resin binder will have a weight average molecular weight (Mw) of about 1,000 to about 10,000,000 daltons, more typically about 5,000 to about 1,000,000 daltons, and a molecular number molecular weight (Mn) of about 500 to about 1,000,000 daltons. Molecular weights (either Mw or Mn) of the polymers of the invention are suitably determined by gel permeation chromatography.

Resin binders of the invention preferably exhibit good absorbance at deep UV wavelengths such as within the range of from 100 to about 300 nm. More specifically, preferred resin binders of the invention have optical densities of at least about 3 absorbance units per micron (Absorb. units/ μ) at about 248 nm, preferably from about 5 to 20 or more absorbance units per micron at 248 nm, more preferably from about 8 to 16 or more absorbance units per micron at 248 nm. Higher absorbance values for a particular resin can be obtained by increasing the percentage of chromophore units on the resin.

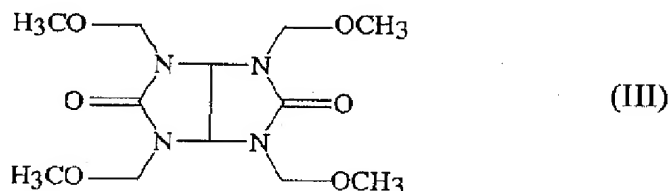
The antireflective compositions of the invention also may contain resins that do not include polycyclic chromophore units as a co-resin present with resins having polycyclic chromophore units, or as the sole resin of the ARC binder component. For example, phenolic resins such as the poly(vinylphenols), novolaks and other resins described below as photoresist resin binders could be employed in resin binder components of ARCs of the invention.

The concentration of the resin binder component of the antireflective compositions of the invention may vary within relatively broad ranges, and in

general the resin binder is employed in a concentration of from about 50 to 95 weight percent of the total of the dry components of the ARC, more typically from about 60 to 90 weight percent of the total dry components (all components except solvent carrier).

ARCs of the invention also contain a crosslinker component. A variety of crosslinkers may be employed, including those ARC crosslinkers disclosed in the above-mentioned Shipley European Application 542008.

Low basicity crosslinkers are particularly preferred such as a methoxy methylated glycouril. A specifically preferred crosslinker is a methoxy methylated glycouril corresponding to the following structure (III):



This methoxy methylated glycouril can be prepared by known procedures. The compound is also commercially available under the tradename of Powderlink 1174 from the American Cyanamid Co.

Other suitable low basicity crosslinkers include hydroxy compounds, particularly polyfunctional compounds such as phenyl or other aromatics having one or more hydroxy or hydroxy alkyl substituents such as a C_{1-8} hydroxyalkyl substituents. Phenol compounds are generally preferred such as di-methanolphenol ($C_6H_3(CH_2OH)_2OH$) and other compounds having adjacent (within 1-2 ring atoms) hydroxy and hydroxyalkyl substitution, particularly phenyl or other aromatic compounds having one or more methanol or other hydroxylalkyl ring substituent and at least one hydroxy adjacent such hydroxyalkyl substituent.

It has been found that a low basicity crosslinker such as a methoxy methylated glycouril used in antireflective compositions of the invention can provide

excellent lithographic performance properties, including the substantial reduction or even elimination (SEM examination) of undercutting or footing of an overcoated photoresist relief image.

The antireflective compositions of the invention preferably further comprise an acid or acid generator compound for catalyzing or promoting reaction of the glycouril compound during curing of an ARC coating layer. Preferably an acid generator compound is employed that liberates acid upon photolysis or thermal treatment. Preferably a thermal acid generator is employed, i.e. a compound that generates acid upon thermal treatment. A variety of known thermal acid generators are suitably employed such as e.g. 2,4,4,6-tetrabromocyclohexadienone, benzoin tosylate, 2-nitrobenzyl tosylate and other alkyl esters of organic sulfonic acids. Compounds that generate a sulfonic acid upon activation are generally suitable. Typically a thermal acid generator is present in an antireflective composition in concentration of from about 0.5 to 15 percent by weight of the total of the dry components of the composition, more preferably about 2 percent by weight of the total dry components. Photoacid generators also may be employed in an antireflective composition, for example onium salts, halogenated non-ionic photoacid generators such as 1,1-bis[p-chlorophenyl]-2,2,2-trichloroethane, and other photoacid generators disclosed herein for use in photoresist compositions. Suitable amounts of a photoacid generator in an antireflective composition in general range from about 1 to 15 percent by weight of the total of dry components of the composition. For an antireflective composition containing a photoacid generator, a coating layer of the composition is exposed to an effective amount of activating radiation to generate the photoacid, followed by a post-exposure bake at a temperature sufficient to cure the coating layer. However, in generally preferred embodiments of the invention an antireflective composition is completely or at least essentially free (e.g., less than about 1 weight percent based on total dry components weights) of a photoacid generator, and an acid or thermal acid generator is used as an acid source and the ARC is cured thermally without an exposure step.

Also, as discussed above, rather than an acid generator, an acid may be simply formulated into the ARC, particularly for ARCs that require heating to cure in the presence of acid so that the acid does not promote undesired reaction of composition components prior to use of the ARC. Suitable acids include e.g. strong acids such as sulfonic acids such as toluene sulfonic acid and sulfonic acid, triflic acid, or mixtures of those materials.

Antireflective compositions of the invention also may contain additional dye compounds that absorb radiation used to expose an overcoated photoresist layer. Other optional additives include surface leveling agents, for example, the leveling agent available under the tradename Silwet 7604 from Union Carbide, or the surfactant FC 171 available from the 3M Company.

To make a liquid coating composition, the components of the antireflective composition are dissolved in a suitable solvent such as, for example, ethyl lactate or one or more of the glycol ethers such as 2-methoxyethyl ether (diglyme), ethylene glycol monomethyl ether, and propylene glycol monomethyl ether; solvents that have both ether and hydroxy moieties such as methoxy butanol, ethoxy butanol, methoxy propanol and ethoxy propanol; esters such as methyl cellosolve acetate, ethyl cellosolve acetate, propylene glycol monomethyl ether acetate, dipropylene glycol monomethyl ether acetate and other solvents such as dibasic esters, propylene carbonate and gamma-butyro lactone. The concentration of the dry components in the solvent will depend on several factors such as the method of application. In general, the solids content of an antireflective composition varies from about 0.5 to 20 weight percent of the total weight of the antireflective composition, preferably the solids content varies from about 2 to 10 weight percent of the total weight of the antireflective composition.

A variety of photoresist compositions can be employed with the antireflective compositions of the invention, including positive-acting and negative-acting photoacid-generating compositions. Photoresists of the invention typically comprise a resin binder and a photoactive component, typically a photoacid generator

compound. Preferably the photoresist resin binder has functional groups that impart alkaline aqueous developability to the images resist composition. Preferred are resin binders that comprise polar functional groups such as hydroxyl or carboxylate and the resin binder is used in a resist composition in an amount sufficient to render the resist developable with an aqueous alkaline solution.

Generally preferred resist resin binders are phenolic resins including phenol aldehyde condensates known in the art as novolak resins, homo and copolymers or alkenyl phenols and homo and copolymers of N-hydroxyphenyl-maleimides.

Examples of suitable phenols for condensation with a aldehyde, especially formaldehyde, for the formation of novolak resins include phenol; m-cresol; o-cresol; p-cresol; 2,4-xyleneol; 2,5-xyleneol; 3,4-xyleneol; 3,5-xyleneol; thymol and mixtures thereof. An acid catalyzed condensation reaction results in formation of a suitable novolak resin which may vary in molecular weight (Mw) from about 500 to 100,000 daltons. Poly(vinylphenols) may be prepared, e.g., as disclosed in U.S. Patent No. 4,439,516. Preferred resin binders and the preparation thereof are also disclosed in U.S. Patent No. 5,128,230.

Poly(vinylphenols) may be formed by block polymerization, emulsion polymerization or solution polymerization of the corresponding monomers in the presence of a catalyst. Vinylphenols useful for the production of polyvinyl phenol resins may be prepared, for example, by hydrolysis of commercially available coumarin or substituted coumarin, followed by decarboxylation of the resulting hydroxy cinnamic acids. Useful vinylphenols also may be prepared by dehydration of the corresponding hydroxy alkyl phenols or by decarboxylation of hydroxy cinnamic acids resulting from the reaction of substituted or nonsubstituted hydroxybenzaldehydes with malonic acid. Preferred polyvinylphenol resins prepared from such vinylphenols have a molecular weight (Mw) range of from about 2,000 to about 60,000 daltons.

Copolymers containing phenol and nonaromatic cyclic alcohol units also are preferred resin binders for resists of the invention and may be suitably prepared by

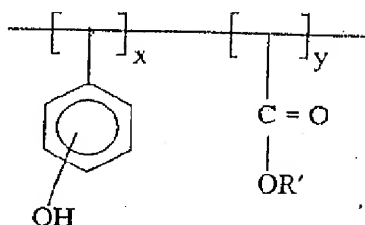
partial hydrogenation of a novolak or poly(vinylphenol) resin. Such copolymers and the use thereof in photoresist compositions are disclosed in U.S. Patent No. 5,128,232 to Thackeray et al.

Further preferred resin binders include resins formed from bishydroxymethylated compounds, and block novolak resins. See U.S. Patents Nos. 5,130,410 and 5,128,230 where such resins and use of same in photoresist compositions is disclosed. Additionally, two or more resin binders of similar or different compositions can be blended or combined together to give additive control of lithographic properties of a photoresist composition. For instance, blends of resins can be used to adjust photospeed and thermal properties and to control dissolution behavior of a resist in a developer.

One suitable class of photoresists for use with ARCs of the invention are "conventional" positive-acting resists that comprise a photoacid generator and a resin binder component such as a novolak or poly(vinylphenol) or partially hydrogenated derivative thereof and wherein the photoactive component serves as a dissolution rate inhibitor. Photoactivation of a coating layer of the resist results in conversion of the photoactive component to an acidic material, rendering regions of the coating layer containing this acidic photoproduct comparatively more soluble in an aqueous alkaline developer solution than regions that contain only the intact (non-activated) photoactive component. The photoactive component typically used in these positive resists are quinone diazides such as 2,1,4-diazonaphthoquinone sulfonic acid esters and 2,1,5-diazonaphthoquinone sulfonic acid esters.

In particularly preferred aspects of the invention, the ARCs of the invention are used with chemically amplified positive-acting resist compositions. A number of such resist compositions have been described, e.g., in U.S. Patents Nos. 4,968,581; 4,883,740; 4,810,613 and 4,491,628, all of which are incorporated herein by reference for their teaching of making and using chemically amplified positive-acting resists. A particularly preferred chemically amplified photoresist for use with an ARC of the invention comprises in admixture a photoacid generator and a resin binder that comprises a copolymer containing both phenolic and non-

phenolic units. For example, one preferred group of such copolymers has acid labile groups substantially, essentially or completely only on non-phenolic units of the copolymer. One especially preferred copolymer binder has repeating units x and y of the following formula:



wherein the hydroxyl group be present at either the ortho, meta or para positions throughout the copolymer, and R' is substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 18 carbon atoms, more typically 1 to about 6 to 8 carbon atoms. *Tert*-butyl is a generally preferred R' group. An R' group may be optionally substituted by e.g. one or more halogen (particularly F, Cl or Br), C₁₋₈ alkoxy, C₂₋₈ alkenyl, etc. The units x and y may be regularly alternating in the copolymer, or may be randomly interspersed through the polymer. Such copolymers can be readily formed. For example, for resins of the above formula, vinyl phenols and a substituted or unsubstituted alkyl acrylate such as *t*-butylacrylate and the like may be condensed under free radical conditions as known in the art. The substituted ester moiety, i.e. R'-O-C(=O)-, moiety of the acrylate units serves as the acid labile groups of the resin and will undergo photoacid induced cleavage upon exposure of a coating layer of a photoresist containing the resin. Preferably the copolymer will have a Mw of from about 8,000 to about 50,000, more preferably about 15,000 to about 30,000 with a molecular weight distribution of about 3 or less, more preferably a molecular weight distribution of about 2 or less. Non-phenolic resins, e.g. a copolymer of an alkyl acrylate such as *t*-butylacrylate or *t*-butylmethacrylate and a vinyl alicyclic such as a vinyl norbornyl or vinyl cyclohexanol compound, also may be used as a resin binder in compositions of the invention. Such copolymers also may be prepared by such free radical polymerization or other known procedures and suitably will have a Mw of from

about 8,000 to about 50,000, and a molecular weight distribution of about 3 or less. Additional preferred chemically-amplified positive resists are disclosed in U.S. Patent 5,258,257 to Sinta et al.

Preferred negative-acting resist compositions for use with an ARC of the invention comprise a mixture of materials that will cure, crosslink or harden upon exposure to acid, and a photoacid generator.

Particularly preferred negative-acting resist compositions comprise a resin binder such as a phenolic resin, a crosslinker component and a photoactive component of the invention. Such compositions and the use thereof have been disclosed in European Patent Applications 0164248 and 0232972 and in U.S. Patent No. 5,128,232 to Thackeray et al. Preferred phenolic resins for use as the resin binder component include novolaks and poly(vinylphenol)s such as those discussed above. Preferred crosslinkers include amine-based materials, including melamine, glycourils, benzoguanamine-based materials and urea-based materials. Melamine-formaldehyde resins are generally most preferred. Such crosslinkers are commercially available, e.g. the melamine resins sold by American Cyanamid under the trade names Cymel 300, 301 and 303. Glycouril resins are sold by American Cyanamid under trade names Cymel 1170, 1171, 1172, Powderlink 1174, urea-based resins are sold under the trade names of Beetle 60, 65 and 80, and benzoguanamine resins are sold under the trade names Cymel 1123 and 1125.

Suitable photoacid generator compounds of resists used with ARCs of the invention include the onium salts, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 4,442,197, 4,603,101, and 4,624,912, each incorporated herein by reference; and non-ionic organic photoactive compounds such as the halogenated photoactive compounds as in U.S. Patent 5,128,232 to Thackeray et al. and sulfonate photoacid generators including sulfonated esters and sulfonyloxy ketones. See *J. of Photopolymer Science and Technology*, 4(3):337-340 (1991), for disclosure of suitable sulfonate PAGS, including benzoin tosylate, t-butylphenyl alpha-(p-toluenesulfonyloxy)-acetate and t-butyl alpha-(p-toluenesulfonyloxy)-acetate. Preferred sulfonate PAGs are also disclosed in U.S. Patent 5,344,742 to Sinta et al.

Photoresists for use with an ARC of the invention also may contain other materials. For example, other optional additives include actinic and contrast dyes, anti-striation agents, plasticizers, speed enhancers, etc. Such optional additives typically will be present in minor concentration in a photoresist composition except for fillers and dyes which may be present in relatively large concentrations such as, e.g., in amounts of from 5 to 30 percent by weight of the total weight of a resist's dry components.

ARCs of the invention that include a low basicity crosslinker such as a suitable glycouril are particularly useful with photoresists that generate a strong acid photoproduct upon exposure such as triflic acid, camphor sulfonate or other sulfonic acid, or other acid having a pKa (25°C) of about 2 or less. Without wishing to be bound by theory, it is believed ARCs of the invention are particularly effective with such strong acid resists because the strong photogenerated acid will migrate from the resist and remain in the ARC layer to a lesser extent relative to a comparable ARC that contain a more basic crosslinker. That is, the low basicity crosslinkers of the invention will tie up strong photogenerated acids of an overcoated resist layer to a lesser extent than a more basic ARC crosslinker. As a result thereof, less acid loss from the resist layer will occur and resolution problems such as footing will be reduced.

In use, an antireflective composition of the invention is applied as a coating layer to a substrate may any of a variety of methods such as spin coating. The antireflective composition in general is applied on a substrate with a dried layer thickness of between about 0.02 and 0.5 μm , preferably a dried layer thickness of between about 0.04 and 0.20 μm . The substrate is suitably any substrate conventionally used in processes involving photoresists. For example, the substrate can be silicon, silicon dioxide or aluminum-aluminum oxide microelectronic wafers. Gallium arsenide, ceramic, quartz or copper substrates may also be employed. Substrates used for liquid crystal display or other flat panel display applications are also suitably employed, for example glass substrates, indium tin oxide coated substrates and the like.

Preferably the antireflective layer is cured before a photoresist composition is applied over the ARC. Cure conditions will vary with the components of the ARC. Thus, if the composition does not contain an acid or acid generator, cure temperatures and conditions will be more vigorous than those of a composition containing an acid or acid generator compound. Typical cure conditions are from about 120°C to 225°C for about 0.5 to 40 minutes. Cure conditions preferably render the ARC coating layer substantially insoluble to the photoresist solvent as well as an alkaline aqueous developer solution. Additionally, as discussed above, if the ARC includes a photoacid generator, the composition coating layer can be at least partially cured by exposing the coating layer to an effective amount of activating radiation (e.g., between about 10 to 300 mJ/cm²), followed by a post-exposure bake of from 50 to 225°C.

After such curing a photoresist is applied over the surface of the ARC. As with application of the ARC, the photoresist can be applied by any standard means such as by spinning, dipping, meniscus or roller coating. Following application, the photoresist coating layer is typically dried by heating to remove solvent preferably until the resist layer is tack free. Optimally, essentially no intermixing of the ARC layer and photoresist layer should occur.

The resist layer is then imaged with activating radiation through a mask in conventional manner. The exposure energy is sufficient to effectively activate the photoactive component of the resist system to produce a patterned image in the resist coating layer, more specifically, the exposure energy typically ranges from about 3 to 300 mJ/cm² depending upon the exposure tool. The exposed resist layer may be subjected to a post-exposure bake if desired to create or enhance solubility differences between exposed and unexposed regions of a coating layer. For example, negative acid-hardening photoresists typically require post-exposure heating to induce the acid-promoted crosslinking reaction, and many chemically amplified positive-acting resists require post-exposure heating to induce an acid-promoted deprotection reaction. Typically post-exposure bake conditions include temperatures of about 50°C or greater, more specifically a temperature in the range of from about 50°C to 160°C.

The exposed resist coating layer is then developed, preferably with an aqueous based developer such as an inorganic alkali exemplified by tetrabutyl ammonium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium bicarbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, aqueous ammonia or the like. Alternatively, organic developers can be used. In general, development is in accordance with art recognized procedures. Following development, a final bake of an acid-hardening photoresist is often employed at temperatures of from about 100 to 150°C for several minutes to further cure the developed exposed coating layer areas.

The developed substrate may then be selectively processed on those substrate areas bared of photoresist, for example chemically etching or plating substrate areas bared of photoresist in accordance with procedures well known in the art. Suitable etchants include a hydrofluoric acid etching solution and a plasma gas etch such as an oxygen plasma etch. A plasma gas etch removes the crosslinked antihalation coating layer.

All documents mentioned herein are incorporated herein by reference.

The following non-limiting examples are illustrative of the invention.

Examples 1-6 - Preparation of preferred ARC resin binders.

I. Preparation of monomers with chromophores.

A. Preparation of chloroxine methacrylate.

A 500 ml round bottom flask equipped with magnetic stirrer and nitrogen inlet was charged with 5.0 g (0.0234 mol) 5,7 dichloro-8-hydroxyquinoline (chloroxine), 2.01 (0.0234 mol) methacrylic acid, 500 ml methylene chloride, 1.43 g (0.5 eq.), 4-dimethylamino-pyridine (DMAP) and 6.72 g 1-(3-dimethylamino propyl)-3-ethylcarbodiimide (EDCI). The reaction mixture was stirred under a blanket of nitrogen for 12 hours at 25°C. The product was purified by column chromatography (methylene chloride) to give a pale yellow solid (yield 67%).

B. Preparation of methylantracene methacrylate.

Methylantracene methacrylate ($\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-9-anthracene}$) was prepared as disclosed in *Macromolecules*, 17(2):235 (1984).

2. Preparation of resins.

Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)/methylantracene methacrylate (ANTMA) copolymer (Formula II above) was prepared as follows.

A 300 ml 3N round bottom flask equipped with magnetic stirrer, condenser, nitrogen and vacuum inlet was charged with 16.0 g (0.1229 mol) HEMA (purified by distillation), 8.49 g (0.0307 mol) methylantracene methacrylate, 0.2449 g (1 wt. %) AIBN and 180 ml THF. The reaction flask was quenched in liquid nitrogen while being purged with nitrogen. When the contents of the reaction flask were frozen, the flask was evacuated, then purged with nitrogen (3 times). The reaction mixture was stirred under reflux for 18 hours. The pale yellow polymer was precipitated into 3000 ml ether, filtered, then dried at 50°C under vacuum (yield 86%) to provide the HEMA/ANTMA copolymer having 81 mole percent of $\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{-}$ units and 19 mole percent of $\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{-9-anthracene})\text{-}$ units, a M_n of 2295, M_w of 19150 and a T_g of 101°C.

Additional HEMA/ANTMA copolymers and HEMA/chloroxine methacrylate copolymers (resins of Examples 2-6) were prepared by similar procedures, with the substitution of chloroxine methacrylate for methylantracene methacrylate in the case of preparation of HEMA/chloroxine methacrylate copolymers.

Examples 7-14 Preparation and use of ARCs of the invention.

Example 7

A preferred antireflective composition of the invention was prepared by mixing the components set forth below, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective coating composition:

- 1) Resin binder: 2.33% Polymer (novolac resin base with approximately 4% glycidyl groups replacing OH, and approximately 80% of OH groups replaced by

-O(C=O)CH₂9-anthracene)

- 2) Crosslinker: 0.61% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Acid: 0.06% p-toluene sulfonic acid
- 4) Solvent: 18% ethyl lactate; 10% cyclohexanone; and 68.97% propylene glycol monomethyl ether

The antireflective composition was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter at 3100rpm, and baked on a vacuum hot plate at 205°C for 60 seconds. The resulting thickness was 600 angstroms. Over this ARC layer a commercially available DUV negative photoresist (sold under the tradename of CGR248 and available from IBM) was applied to a thickness of 8900Å after a vacuum hot plate bake at 95°C for 60 seconds. The overcoated resist layer was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 9 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 95°C for 60 seconds, and then developed with MF702 developer (Shipley Co.; alkaline aqueous solution) for 40 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.27 μm wide and averaged 12 nm.

Example 8

A further preferred antireflective composition of the invention was prepared by mixing the components set forth below, with component amounts expressed as parts by weight based on total solids (all components except solvent) of the antireflective coating composition:

- 1) Resin binder: 2.33 % Polymer (novolac resin base with ~4% glycidyl groups replacing OH, and ~80% of OH groups replaced by -O(C=O)CH₂9-anthracene)
- 2) Crosslinker: 0.61% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Acid: 0.06% p-toluene sulfonic acid
- 4) Surfactant: 0.03% FC 171 (3M Co.)
- 5) Solvent: 18% ethyl lactate; 10% cyclohexanone; and 68.97% propylene glycol monomethyl ether

This antireflective composition was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 205°C for 60 seconds. The resulting thickness was 600Å. Over this ARC layer a coating layer of a DUV negative photoresist was applied. The resist contained (amounts expressed in weight percents): 88.34% 12% mesylated poly(vinylphenol) (Mw=5000); 2.65% triarylsulfonium triflate; 8.83% Powderlink 1174; 0.177% tetrabutylammonium hydroxide; 0.2% Silwet 7604; and solvent of ethyl lactate to a thickness of 7575Å after a vacuum hot plate bake at 90°C for 60 seconds. Preparation of mesylated poly(vinylphenol) is described in U.S. Patent 5,514,520, issued on May 7, 1996. The overcoated resist was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 17.9 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 130°C for 60 seconds, and then developed with CD26 (Shipley) developer for 35 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.25um wide and averaged 6nm.

Example 9

A further preferred antireflective composition of the invention was prepared by mixing the components set forth below, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective coating composition:

- 1) Resin binder: 2.62% copolymer of 9-anthrylmethylmethacrylate (26mol%) and 2-hydroxyethylmethacrylate (74 mol%)
- 2) Crosslinker: 0.36% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Thermal Acid Crosslinker: 0.02% 2-nitrobenzyltosylate
- 4) Surfactant: 0.003% FC431 (fluorinated alkyl ester available from 3M Co.)
- 5) Solvent: 96% propylene glycol monomethyl ether; 1.0% cyclohexanone

This antireflective composition was spincoated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 150°C for 60 seconds. The resulting coating layer thickness of the ARC was 740Å. Over this ARC a commercially available DUV positive photoresist (sold under the tradename

UVIHS and available from the Shipley Co.) was applied to a thickness of 8900Å after a vacuum hot plate bake at 140°C for 60 seconds. It was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 11.0 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 135°C for 90 seconds, and then developed with CD26 (Shipley) developer for 50 seconds. Resist footing was measured by cross section SEMs for both isolated and dense lines.

Example 10

A further preferred antireflective composition was prepared by mixing the following components, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective composition:

- 1) Resin binder: 3.88% Polymer (novolac resin base with ~4% glycidyl groups replacing OH, and ~80% of OH groups replaced by -O(C=O)CH₂-9-anthracene + ~10% residual 9-anthracene carboxylic acid)
- 2) Crosslinker: 1.02% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Acid: 0.10% p-toluene sulfonic acid
- 4) Surfactant: 0.05% FC 171 (3M Co)
- 5) Solvent: 94.97% propylene glycol monomethyl ether

This ARC was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 205°C for 60 seconds. The resulting thickness was 988Å. Over this was coated a commercial DUV positive photoresist, UVIHS (Shipley Co.) to a thickness of 8620Å after a vacuum hot plate baked at 140°C for 60 seconds. It was exposed to KrF excimer radiation (248 nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 11.0 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 140°C for 90s, and then developed with CD26 (Shipley) developer for 50 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.25µm wide and averaged ~4nm.

Example 11

A further preferred antireflective composition was prepared by mixing the following components, with component amounts expressed as parts by weight based

on total weight of the liquid antireflective composition:

- 1) Resin binder: 3.88% Polymer (novolac resin base with ~4% glycidyl groups replacing OH, and ~45% of OH groups replaced by $-O(C=O)CH_2$ -9-anthracene and 35% of OH groups replaced by $COHCH_2O(C=O)CH_3$ + ~7% residual 9-anthracene carboxylic acid)
- 2) Crosslinker: 1.02% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Acid: 0.10% p-toluene sulfonic acid
- 4) Surfactant: 0.05% FC 171 (3M Co)
- 5) Solvent: 94.97% propylene glycol monomethyl ether

This ARC was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 205°C for 60 seconds. The resulting thickness was 1095Å. Over this was coated a commercial DUV positive photoresist, APEX-E (Shipley Co.) to a thickness of 8394Å after a vacuum hot plate baked at 90°C for 60 seconds. It was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 8.6 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 90°C for 60s, and then developed with MF702 (Shipley) developer for 60 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.30μm wide and averaged ~5nm.

Example 12

A further preferred antireflective composition was prepared by mixing the following components, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective composition: A solution containing:

- 1) Resin binder: 2.58% terpolymer of 9-anthrylmethylmethacrylate (24 mol%), 2-hydroxyethylmethacrylate (54 mol%) and methacrylic acid (22%)
- 2) Crosslinker: 0.38% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Thermal Acid Crosslinker: 0.038% benzoin tosylate
- 4) Surfactant: 0.003% FC431 (3M Co)
- 5) Solvent: 97% propylene glycol monomethyl ether

This ARC was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 175°C for 60 seconds. The resulting thickness was 595Å. Over this was coated a commercial DUV positive photoresist,

UVIHS (Shipley Co.) to a thickness of 7950Å after a vacuum hot plate baked at 135°C for 60 seconds. It was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper. The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 130°C for 60 seconds, and then developed with CD26 (Shipley) developer for 50 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.25μm wide and averaged ~19nm.

Example 13

A further preferred antireflective composition was prepared by mixing the following components, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective composition:

- 1) Resin binder: 3.58% copolymer: methylmethacrylate (39mol%), 2-hydroxyethylmethacrylate (27%), methacrylic acid (7%) and butyl acrylate (27%)
- 2) Crosslinker: 1.0% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Thermal Acid Generator: 0.0185% 2-nitrobenzyltosylate
- 4) Surfactant: 0.002% Silwet L7001 (Union Carbide)
- 5) Solvent: 95% propylene glycol monomethyl ether

This ARC was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 150°C for 60 seconds. The resulting thickness was 1180Å. Over this was coated a commercial DUV positive photoresist, APEX-E (Shipley Co.) to a thickness of 8400Å after a vacuum hot plate baked at 90°C for 60 seconds. It was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 6.0 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 90°C for 90s, and then developed with MF321 (Shipley) developer for 60 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.30μm wide and averaged 43nm.

Example 14

A further preferred antireflective composition was prepared by mixing the following components, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective composition:

- 1) Resin binder: 3.8% copolymer of 9-anthrylmethylmethacrylate (32 mol%) and 2-hydroxyethylmethacrylate (68 mol%)
- 2) Crosslinker: 1.0% Powderlink 1174 (American Cyanamid)
- 3) Thermal Acid Generator: 0.185% 2-nitrobenzyltosylate
- 4) Surfactant: 0.0015% FC431 (3M Co.)
- 5) Solvent: 95% propylene glycol monomethyl ether

This ARC was spin coated onto a single crystal silicon substrate 100mm in diameter, and baked on a vacuum hot plate at 150°C for 60 seconds. The resulting thickness was 1077Å. Over this was coated a commercial DUV positive photoresist, APEX-E (Shipley Co.) to a thickness of 8400Å after a vacuum hot plate baked at 90°C for 60 seconds. It was exposed to KrF excimer radiation (248nm) with an ISI XLS projection stepper through a mask patterned with small lines and spaces with a dose of 7.3 mJ/cm². The wafer was then baked on a vacuum hot plate at 90°C for 90s, and then developed with MF321 (Shipley) developer for 60 seconds. Resist footing was measured by cross-section SEMs for both isolated and dense lines 0.30μm wide and averaged 12nm.

The foregoing description of the invention is merely illustrative thereof, and it is understood that variations and modifications can be effected without departing from the scope or spirit of the invention as set forth in the following claims.

1. Abstract

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention provides new light absorbing crosslinking compositions suitable for use as an antireflective composition (ARC), particularly for deep UV applications. The ARCs of the invention in general comprise a crosslinker and novel ARC resin binders that effectively absorb reflected deep UV exposure radiation.

2. Representative Drawing

Nothing